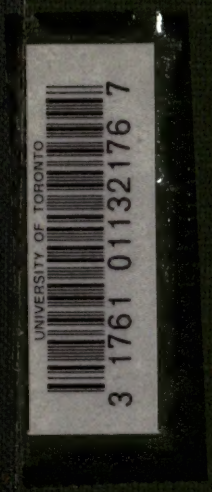

UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01132176 7

DIE METHODEN DER

ORGANISCHEN CHEMIE

(WEYLS METHODEN)

Unter Mitarbeit

von

Dr. J. ANGERSTEIN, Berlin, Prof. Dr. K. ARNDT, Charlottenburg, Prof. Dr. H. BAUER, Stuttgart, Prof. Dr. P. BERGELL, Berlin, Prof. Dr. A. BYK, Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. ing. L. CLAISEN, Godesberg a. Rh., Prof. Dr. M. DENNSTEDT, Matzdorf b. Tzschecheln, N.-Lausitz, Prof. Dr. J. V. DUBSKY, Groningen (Holland), Dr. E. FONROBERT, Wiesbaden, Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Karlsruhe i. B., Prof. Dr. O. GERNGROSS, Charlottenburg, Dr. W. GLIKIN †, Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. P. v. GROTH, München, Prof. Dr. J. GYR, Basel, Dr. CHR. HANSEN, Wiesdorf b. Köln, Dr. J. HERZOG, Berlin, Prof. Dr. K. HESS, Berlin-Dahlem, Prof. Dr. F. KEHRMANN, Lausanne, Dr. R. KEMPF, Berlin-Dahlem, Prof. Dr. H. MEERWEIN, Königsberg i. Pr., Prof. Dr. J. MEISENHEIMER, Tübingen, Prof. Dr. K. H. MEYER, Ludwigshafen, Prof. Dr. O. POPPENBERG, Berlin, Prof. Dr. TH. POSNER, Greifswald, Dr. ing. PAUL H. PRAUSNITZ, Jena, Prof. Dr. H. PRINGSHEIM, Berlin, Dr. F. QUADE, Berlin-Großlichterfelde, Prof. Dr. G. REDDELIEN, Leipzig, Privatdozent Dr. H. RHEINBOLDT, Bonn, Prof. Dr. K. W. ROSENMUND, Berlin-Lankwitz, Prof. Dr. W. A. ROTH, Braunschweig, Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Charlottenburg, Hofrat Prof. Dr. W. SCHLENK, Berlin, Prof. Dr. J. SCHMIDT, Stuttgart, Dr. F. SCHNEIDER, Bonn, Prof. Dr. H. SIMONIS, Charlottenburg, Prof. Dr. A. SONN, Königsberg i. Pr., Prof. Dr. ing. W. STEINKOPF, Dresden, Prof. Dr. R. STOERMER, Rostock

herausgegeben von

Prof. Dr. J. HOUBEN
Berlin

Zweite, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage

LEIPZIG 1923 / GEORG THIEME / VERLAG

~~18353 m.e. 2~~

DIE METHODEN DER
ORGANISCHEN CHEMIE

ZWEITER BAND / SPEZIELLER TEIL

UNTER MITWIRKUNG VON FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN

VON

Prof. Dr. J. HOUBEN
O. MITGLIED DER BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT, A. O. PROFESSOR
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT 41 ABBILDUNGEN, 2 TAFELN UND 1 KURVE

ZWEITE, VÖLLIG UMGEARBEITETE UND ERWEITERTE AUFLAGE

196503
11.6.25

LEIPZIG 1922 / GEORG THIEME / VERLAG

QD
258
M44
1922
Bd. 2

Alle Rechte,
auch das der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten

Copyright 1922 by Georg Thieme, Leipzig, Germany

Germany

Dem Altmeister der organischen Chemie

LUDWIG CLAISEN

Vorwort.

Das Erscheinen des zweiten Bandes ist durch äußere Umstände, darunter Arbeitsruhetage, um mehrere Monate verzögert worden, die aber benutzt werden konnten, die Drucklegung des dritten Bandes einzuleiten und soweit zu fördern, daß seine Vollendung in der ersten Hälfte des kommenden Jahres zu erwarten ist. Im gleichen Jahre wird voraussichtlich der vierte und letzte Band herausgegeben werden können, so daß eine rasche Beendigung des Werkes in Aussicht steht.

Außer den auf dem Titelblatt aufgeführten sind noch die Herren Regierungsrat Dr. G. Hilgendorff und Dr. E. Pfannkuch, Berlin-Steglitz, zu nennen, die sich um die Vervollständigung des Werks verdient gemacht haben.

Berlin, Weihnachten 1922.

J. Houben.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Oxydation und Reduktion, bearbeitet von Prof. Dr. R. Stoermer, o. Professor an der Universität Rostock. . . . 3

Einleitung 3

A. Oxydation 5

I. $CH_3 \rightarrow CH_2OH$ 5

II. $CH_3 \rightarrow CHO$ 6

Darstellung von Chromylchlorid 7

„ „ *Äthylnitrit* 9

III. CH_3(Alkyl) $\rightarrow$ COOH 10

1. Oxydation von aliphatisch gebundenen Methylgruppen 10

Eigenschaften und Wirkung des Permanganats 11

2. Oxydation einer Seitenkette in Benzolhomologen 11

Wirkungswert der Salpetersäure 11

3. Oxydation mehrerer Seitenketten in Benzolhomologen 15

4. Oxydation von Methylgruppen in Phenolen 16

5. Oxydation von Methylgruppen in heterocyclischen Verbindungen . 17

6. Oxydation von am Stickstoff haftenden Methylgruppen 19

7. Oxydation von Methylgruppen in phosphorhaltigen Verbindungen 20

IV. $CH_2OH \rightarrow CHO$ 20

1. Oxydation einwertiger Alkohole und Alkoholderivate (Halogenalkyle) 20

2. Oxydation primärer Amine mit der Gruppe CH_2NH_2 zu Aldehyden 23

3. Oxydation der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ zu $CH : N$ in offener Kette . . 23

4. Oxydation der primären Carbinolgruppe in mehrwertigen Alkoholen 25

5. Oxydation von Ketonalkoholen und Aminoketonen 25

V. $CH_2OH \rightarrow COOH$ bezw. $CH_2NH_2 \rightarrow CN$ 26

VI. $CHO \rightarrow COOH$ 28

1. Einfache aliphatische und aromatische Aldehyde 28

Darstellung von Peressigsäure 29

2. Ungesättigte Aldehyde 31

Darstellung von alkalischer Silberlösung 31

3. Aldehydalkohole, Aminoaldehyde 32

4. Phenolaldehyde 33

5. Aldehyde heterocyclischer Verbindungen 34

6. Überführung der Aldehyde in Hydroxamsäuren nach Angeli . . 34

VII. $CH_2 \rightarrow CHOH$ 35

Darstellung von Stickstofftetroxyd 36

VIII. $CH_2 \rightarrow CO$ 36

Darstellung von Amylnitrit 39

„ „ *gasförmiger salpetriger Säure* 39

Seite

IX. CHOH → CO 41
1. Einwertige aliphatische, aromatische und cyclische Alkohole . . . 41
Darstellung von Chromsäuregemisch 41
Wirkungswert des Chlorwassers 43
Darstellung von Benzadehyd- und Camphernitrat 43
2. Basische Carbinole, Oxydihydrobasen → Ketobasen 43
Wirkung des Ferricyankaliums 45
3. Mehrwertige Alkohole → Ketonalkohole 46
4. Ketonalkohole, Aldehydalkohole → Diketone, Ketonaldehyde . . . 47
Darstellung und Wirkung von Fehlings Lösung 48
5. Ein- und mehrbasische Oxysäuren → Ketosäuren 49
6. Oxydation der Gruppe $CH \cdot NH_2$ zu CO 50

X. Ketone → Lactone 51
Darstellung von Caroscher Säure (Sulfomonopersäure) . . 51

XI. CH → C(OH) 52
1. Hydroxylierung aliphatischer Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoff 52
2. Triphenylmethangruppe 53
3. Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Phenolen. Phenole → mehrwertige Phenole 56
4. Hydroxylierungen von Chinonen, speziell in der Anthrachinonreihe 58
5. Hydroxylierung heterocyclischer Verbindungen 61

XII. Oxydation zu Chinonen und chinoiden Verbindungen 62
1. CH → CO: Oxydation von Kohlenwasserstoffen usw. 62
2. Oxydation von Aminen und Phenolen zu Chinonen und Chinonderivaten 64
Darstellung von Bleitetraacetat 67
3. Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen und -diiminen. Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen 67
4. Bildung von Indophenolen, Indoanilinen, Indaminen (vgl. auch XIV, 7) 70
Wirkungswert des Bleisuperoxyds 71
5. Bildung von Chinonen, welche die CO-Gruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone) 71

XIII. Herausnahme von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sind (*Intramolecculare Oxydationen und Dehydrierungen*) 73
1. Oxydation bezw. Dehydrierung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate zu aromatischen Verbindungen 74
2. Oxydation hydrierter aromatischer Säuren zu Benzolderivaten . . 77
3. Wasserstoffentziehung bei heterocyclischen Ringsystemen und der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in offener Kette 78
4. Intramolekularer Ringschluß durch Wasserstoffentziehung 84

XIV. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, Stickstoffatomen usw. (*Intermoleculare Oxydationen*) 87
1. Verknüpfung von Methylgruppen 87
Darstellung, Eigenschaften und Bestimmung von Persulfaten 88
2. Verknüpfung von Methylengruppen 89
Darstellung von Caroscher Säure nach D.R.P. 105 857 . . 91
3. Verknüpfung von Acetylengruppen 92
4. Verknüpfung von Methylgruppen mit aromatischen Resten . . . 93
5. Verknüpfung aromatischer Reste 93
6. Oxydation von Phenylhydrazonen zu Hydrotetrazonen, Osazonen, Tetrazolinen und Dehydrohydrazonen 98
7. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen 100
8. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Schwefelatomen 103
9. Verknüpfung von Stickstoffatomen 103

Seite

XV. Addition von zwei Hydroxylen an Doppelbindungen 106
1. Addition von Hydroxylen an ungesättigte Säuren 106
2. Addition von Hydroxylen an Olefine, olefinische Alkohole, ungesättigte Terpene und Benzolderivate, (Allyl- und Propenylderivate), sowie von Sauerstoff an Acetylen 109
3. Hydroxyladdition bei ungesättigten Aldehyden und Ketonen . . 111
4. Bildung von Chinolen aus p-Alkylphenolen 112
5. Bildung von Oxyden und Peroxyden durch Addition von Sauerstoff 112
Darstellung von Benzopersäure (Benzoylhydroperoxyd) . . . 113

XVI. Oxydativer Abbau 113
1. Abbau aromatischer Alkylbenzole zu Benzolcarbonsäuren und der Gruppe NCH_3 zu NH 114
2. Abbau der Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ zu Säuren $R \cdot COOH$ . . . 114
3. Abbau von Säureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ zu Aminen $R \cdot NH_2$ (nach A. W. Hofmann) 114
4. Abbau der Säuren $R \cdot COOH$ zu Alkoholen $R \cdot OH$ 116
5. Abbau aromatischer Oxyaldehyde zu mehrwertigen Phenolen . . 117
6. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ bezw. $R \cdot CHO$ 117
7. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot CO \cdot CH_3$ 119
8. Oxydation der Methylketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ und der Ketone überhaupt 119
9. Abbau der Zuckerarten durch Oxydation 121
10. Abbau der α-Oxy- und α-Aminosäuren zu Aldehyden und Ketonen 121
Darstellung von Natrium-toluolsulfochloramid 124
11. Abbau der Ketosäuren $R \cdot CO \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ und der α-Diketone zu Säuren 126
12. Sprengung der Doppel- und Acetylenbindungen in offenen Ketten (Sprengung in cyclischen Verbindungen vgl. XVI, 14 B) 127
13. Oxydation von Phenyl- oder ähnlichen Gruppen zu COOH . . . 132
14. Ringspaltungen durch Oxydation 133
A. Oxydation von Benzolringen 133
B. Aufspaltung alicyclischer Ringe 137
C. Ringspaltung bei heterocyclischen Verbindungen 141
15. Oxydativer Abbau von Paraffinkohlenwasserstoffen 143

XVII. 1. $NH_2 \rightarrow NHOH$ (NOH), $NR_2 \rightarrow NR_2O$ 144
Darstellung von Acetyl- und Benzoylperoxyd 146
2. $NH_2 \rightarrow NO$ (NO_2) 147

XVIII. 1. Oxydation der Hydroxylamine zu Nitroso- und Nitroverbindungen 149
2. Oxydation der Oxime zu Peroxyden (Fluroxane, Isoxadiazol-oxyde) $NOH \rightarrow NO$ 150

XIX. Oxydation der Hydroxylamine zu Azoxyverbindungen 153

XX. $NO \rightarrow NO_2$, Oxime $\rightarrow$ Nitro- bezw. Isonitroverbindungen und Hydroxamsäuren. Diazohydrate $\rightarrow$ Phenylnitramine 154

XXI. Isonitrokörper $\rightarrow$ Ketone 156

XXII. Hydrazine $\rightarrow$ Kohlenwasserstoffe und Diazoniumsalze 156

XXIII. $NH \cdot NH \rightarrow N : N \rightarrow N : NO$; $N \cdot NH_2 \rightarrow : N : N$ 157
1. Aromatische Hydrazoverbindungen 157
2. Fettaromatische, fette Hydrazoverbindungen, Acylhydrazine und Ketonhydrazone 159
3. Oxydation von Hydrazogruppen in ringförmigen Verbindungen . 161
4. Oxydation von Azo- zu Azoxyverbindungen 161

XXIV. Oxydation von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen 161
1. Oxydation von Mercaptanen, Selenophenolen, Rhodaniden zu Disulfiden, Sulfin- und Sulfonsäuren, Sulfochloriden und Diseleniden 162
2. Herausoxydation des Schwefels aus Mercaptanen $R \cdot SH \rightarrow R \cdot H$ 164
3. Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff 165

Seite
4. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden, Sulfoxyden zu Sulfonen 166
5. Oxydation von Disulfiden und Disulfoxyden zu Sulfonsäuren, von Diseleniden (Ditelluriden) zu Selenin- und Selenosäuren (Tellurinsäuren). Aufspaltung ringförmiger Sulfide zu Sulfonsäuren . . . 167
6. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren, Sulfochloriden und Disulfonen 169
XXV. Oxydation von Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen 169
1. Oxydation primärer Phosphine zu Phosphinsäuren, phosphinigen Säuren, Phosphoverbindungen, ebenso der Arsine und Arsenoverbindungen 170
2. Oxydation primärer Chlorphosphine, -arsine und -stibine zu Oxychloriden und Säuren und der phosphinigen Säuren zu Phosphinsäuren 171
3. Oxydation sekundärer Phosphine, Arsine und Stibine zu Phosphin-, Arsin- und Stibinsäuren 172
4. Oxydation tertiärer Phosphine, Arsine usw. zu Oxyden 173
5. Oxydation homologer aromatischer Phosphine usw. zu Carbonsäuren 173
XXVI. Oxydation von Jodverbindungen 175
Darstellung und Wirkungswert der Hypochlorite 176
„ *der freien unterchlorigen Säure* 176
XXVII. Oxydation von Cyanverbindungen 176
Tabellarische Übersicht der Oxydationsmittel 177

B. Reduktion 188
I. $CH_2OH \rightarrow CH_3$, $CH_2CN \rightarrow CH_3$ 188
Darstellung und Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure . . 188
II. $CHOH \rightarrow CH_2$ 190
1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Carbinolen 190
2. Reduktion der Carbinolgruppe bei Ketonalkoholen 192
3. Reduktion von Oxy- und Polyoxysäuren zu Fettsäuren 192
III. $C(OH) \rightarrow CH$ 193
1. Reduktion der tertiären Alkohole und der Triphenylmethanfarbstoffe 194
2. Reduktion von Enolen, Phenolen (Lactamen, Lactimen) 196
Darstellung von Phosphortrisulfid 197
3. $CH - CH \rightarrow CH : CH$ 199
$\diagdown O \diagup$
IV. $CHO \rightarrow CH_2OH$ ($CHS \rightarrow CH_2SH$) 199
1. Reduktion aliphatischer und alicyclischer Aldehyde, Pinakonbildungen 199
Darstellung und Wirkung des Natriumamalgams 200
2. Reduktion von Oxyaldehyden (Zuckerarten) und Aminoaldehyden 201
3. Reduktion aromatischer Aldehyde zu primären Alkoholen und Pinakonen 202
4. Reduktion von Oxymethylen- und Formylverbindungen 204
V. $CHO \rightarrow CH_3$ 205
VI. $CO \rightarrow CHOH$; $CO \rightarrow C(OH)$, Pinakonbildungen 206
1. Reduktion aliphatischer und alicyclischer Ketone 207
2. Reduktion fettaromatischer Ketone 209
3. Reduktion aromatischer und heterocyclischer Ketone (vgl. auch VI, 6) 209
4. Pinakonbildungen (vgl. auch Gr. VII) 211
Darstellung von Magnesiumamalgam 211
5. Reduktion ungesättigter Ketone 212
6. Reduktion von Aminoketonen 213
7. Reduktion von Ketonsäuren 216
Darstellung des Aluminiumamalgams 216

Seite

8. Reduktion von Diketonen, Chinonen, Chinonfarbstoffen und chinoiden Farbstoffen 217
Darstellung, Eigenschaften und Wirkungswert des Natriumhydrosulfits 219
9. Reduktion von Ketonalkoholen zu Glycolen 225

VII. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen durch Reduktion (vgl. VI, 4 und 8) 226
1. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen 226
2. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen . . . 229

VIII. $CO \rightarrow CH_2$ ($CS \rightarrow CH_2$) 229
1. Reduktion fetter, fettaromatischer und aromatischer Ketone. . . 230
Darstellung von amalgamiertem Zink 232
2. Reduktion von Ketonsäuren 232
3. $CO \cdot O \rightarrow CH_2 \cdot O$; $CO \cdot NH \rightarrow CH_2 \cdot NH$ 233

IX. $CO \rightarrow CH$ 236
1. Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen und Derivaten 236
2. $CO \cdot CH_2 \rightarrow CH : CH$; $CO \cdot NH \rightarrow CH : N$ 237
Darstellung von Phosphorpentasulfid 238

X. $COOH \rightarrow CHO$ 239
1. Reduktion nach Piria mit Hilfe der Kalksalze und Calciumformiat 239
2. Direkte Reduktion ein- und zweibasischer Säuren, von Säurechloriden und Amiden 240
Darstellung des Palladium-Baryumsulfat-Katalysators . 242, 270
3. Reduktion ein- und zweibasischer Polyoxysäuren und Aminosäuren 242
4. Reduktion von Imidoäthern, Thioaniliden, Amidinen und Imidchloriden 243

XI. $COOH \rightarrow CH_2OH$ 245
1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und Chloriden (auf rein chemischem Wege), von Lactonen zu Glycolen 245
2. Reduktion von Estern, Amiden, Amidinen 247
3. Elektrolytische Reduktion von Estern und Säuren 249
4. Reduktion von Nitrilen zu Aminen 250
Devardasche Legierung 250

XII. $COOH \rightarrow CH_3$ 251

XIII. Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen 252
1. Addition von Wasserstoff an Acetylen und Derivate 252
Darstellung von verkupfertem Zinkstaub 254
2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe 255
3. Hydrierung ungesättigter Alkohole 260
Darstellung von Platinmohr 260
4. Hydrierung ungesättigter Aldehyde 261
5. Hydrierung ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen und bimolecularen Diketonen 262
6. Hydrierung ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren 266
a) Nicht katalytische Methoden 266
b) Katalytische Methoden 269
Darstellung von fein verteiltem Nickel 269
„ „ ***Katalysatorträgern (Pd oder Pt)*** 270
„ ***einer colloiden Palladium- und Platinlösung*** . . 271
7. Hydrierung der Ringsysteme des Benzols, Naphtalins, Anthracens, Carbazols usw. 272
Darstellung und Eigenschaften des Phosphoniumjodids . . . 272
8. Hydrierung von Aminen, Phenolen, Aldehyden und Carbonsäuren des Benzols 276
Darstellung von Palladiumschwarz 280
9. Hydrierung heterocyclischer Verbindungen 281
10. Hydrierung ungesättigter Amine 286

Seite

XIV. Addition von Wasserstoff C : N. Reduktion von Aldimen, Anilen, Oximen, Hydrazonen usw. 287
1. Reduktion von Aldimen, Anilen, Hydrazonen, Semicarbazonen, Nitrenen, unter Anlagerung von Wasserstoff 287
2. Reduktion von Phenylhydrazonen unter Spaltung zu primären Aminen 289
3. Reduktion von Oximen und Isonitrosoketonen zu Aminen bezw. Ketiminen 290

XV. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff und Entziehung von Halogen . 294
1. Reduktion aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Halogenverbindungen 294
Darstellung und Verwendung von Zinkpalladium 295
„ *des Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators* . . 299
„ *des Nickelkatalysators* 299
2. Verhalten der Dihalogenide gegen Reduktionsmittel 301
3. Reduktion halogenierter Basen und heterocyclischer Verbindungen 304
4. Ersatz von Halogen an olefinischen Doppelbindungen durch Wasserstoff 307

XVI. Spaltung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder andern Elementen durch Reduktion 309

XVII. Reduktion von Nitro-, Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen zu Aminen 312
1. Reduktion mit Schwefelammonium und Schwefelalkali 313
2. Zink oder Zinn und Säure 315
(ätherische Zinnchlorürlösung) 316
3. Eisen und Säure, Kupfer und Säure 318
4. Eisen (Eisensalze) und Alkalien, Zinkstaub und Alkali 319
Wertbestimmung des Zinkstaubs 319
5. Reduktion durch Elektrolyse 321
6. Katalytische Reduktionen 322
7. Natriumhydrosulfit und Natriumbisulfit 323
8. Natrium- und Aluminiumamalgam 324
9. Phenylhydrazin und Hydrazin 325
10. Titansalze 325
Wirkungsweise des Titantrichlorids 325
11. Phosphor und Wasser oder Säure; unterphosphorige Säure . . . 326
12. Bromwasserstoff 326
13. Aluminiumchlorid 327
14. Reduktion aliphatischer Nitrokörper 327
15. Reduktion von Nitrosaminen und Nitraminen zu Hydrazinen und Rückbildung von Aminen aus Nitrosaminen 327
16. NHOH → NH_2; Reduktion von Aminoxyden zu Aminen 329

XVIII. Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen, Oximen, Nitrosoverbindungen u. ähnl. 331
1. Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen 331
2. Reduktion aromatischer Nitrokörper 334
3. Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen und deren Umlagerung zu Aminophenolen und Chloranilinen . . 338
4. Reduktion von Nitro- zu Nitrosoverbindungen 339
5. Reduktion von Dioximperoxyden (Furoxanen) zu Oximen (Furazanen) 340
6. Reduktion aromatischer Dinitroverbindungen zu *aci*-Dinitrohydrobenzolen 341
7. Reduktion von Diaryl-hydroxylamin-N-oxyden zu Diaryl-stickoxyden, -hydroxylaminen und -aminen 341

XIX. Reduktion von Nitro- bezw. Nitrosoverbindungen zu Azoxy- und Azokörpern, der Azoxy- zu Azoverbindungen 341
1. 2 NO_2 → N : NO 341

Seite
2. Reduktion von Nitro- zu Azokörpern 345
3. Reduktion von Azoxy- zu Azoverbindungen 346
XX. 2 $NO_2 \rightarrow NH \cdot NH$ 347
XXI. Addition von Wasserstoff an die Stickstoffdoppelbindung. Spaltung zwischen N : N. 348
1. Reduktion von Azo- zu Hydrazokörpern und zu Benzidinen. . . 348
2. Reduktion von Diazo- und Triazoverbindungen. 350
3. Spaltung der Azo- und Hydrazokörper in Amine 352
4. Reduktion und Spaltung von Aldazinen, Formazyl- und Tetrazolverbindungen 355
XXII. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 356
XXIII. Reducierende Spaltung von Peroxyden. 359
XXIV. Reduktion von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen 359
1. Reduktion von Sulfosäuren (Selenosäuren) zu Sulfinsäuren (Seleninsäuren) Mercaptanen (Selenophenolen) und Kohlenwasserstoffen 360
2. Reduktion von Sulfin(Sulfen)säuren zu Disulfiden und Mercaptanen 363
3. Reduktion von Sulfonen und Sulfoxyden zu Sulfiden. 364
4. Reduktion von Disulfiden (Diseleniden, Ditelluriden) zu Mercaptanen, Selenophenolen, Tellurophenolen 365
5. Reduktion von Rhodanverbindungen 366
6. Ersatz von Schwefel durch Wasserstoff $CS \cdot NH_2 \rightarrow CH_2 \cdot NH_2$ . . 367
XXV. Reduktion von Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen. 367
1. Reduktion von primären Verbindungen des 5- und 3-wertigen Phosphors, Arsens und Antimons 367
2. Reduktion sekundärer Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen 372
3. Reduktion tertiärer Verbindungen. 373

Tabellarische Übersicht der Reduktionsmittel 373

Katalyse, bearbeitet von Prof. Dr. H. Meerwein, o. Professor an der Universität Königsberg i. Pr. Mit 10 Abbildungen. 388

A. Allgemeiner Teil 389
I. Definition und Gesetze der Katalyse 389
II. Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 390
B. Spezielle katalytische Methoden 392
I. Reduktion, Hydrierung 393
1. Reduktionen mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart metallischer Katalysatoren 393
a) Reduktionen in dampfförmigem Zustand (Verfahren von Sabatier und Senderens). 393
α) Nickel als Katalysator 394
Darstellung des Nickelkatalysators 395
β) Andere metallische Katalysatoren 399
b) Reduktionen flüssiger Verbindungen 400
α) Unedle Metallkatalysatoren 400
1. Reduktion unter gewöhnlichem oder schwach erhöhtem Druck 400
2. Reduktionen unter hohem Druck (Verfahren von Ipatiew) 402
β) Edle Metallkatalysatoren 402
1. Reduktionsverfahren von Fokin-Willstätter 406
Darstellung von Platinschwarz 406
Darstellung von Palladiumschwarz 407

Seite

2. Reduktionsverfahren von Paal-Skita 411
Reduktionsverfahren von Paal 412
Reduktionsverfahren von Skita 413
Darstellung der Impflösung 414
2. Kathodische Reduktion 417
3. Andere Reduktionsmittel in Gegenwart von Katalysatoren . . . 418
II. Oxydation 420
1. Oxydation mit elementarem Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren 420
2. Oxydationen mit gebundenem Sauerstoff 423
3. Abspaltung von Wasserstoff, Dehydrierung 427
a) Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 427
b) Dehydrierung primärer und sekundärer Alkohole, katalytische Darstellung von Aldehyden und Ketonen 428
III. Halogenierung 430
1. Chlorierung 430
2. Bromierung 434
3. Jodierung 437
IV. Sulfierung 437
V. Nitrierung 440
VI. Diazotierung 440
VII. Acylierung 441
VIII. Abspaltungsreaktionen 443
1. Abspaltung von Wasserstoff 443
2. Abspaltung von Stickstoff 443
3. Abspaltung von Halogenwasserstoff 445
a) Intramolekulare Abspaltungen von Halogenwasserstoff 445
b) Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Verknüpfung zweier oder mehrerer Moleküle 446
α) Aluminiumchloridsynthesen von Friedel und Crafts . . . 446
β) Synthesen aromatischer Aldehyde, Phenolaldehyde und Phenolketone 450
γ) Umsetzung aromatischer Halogenverbindungen mit Ammoniak, Aminen, Phenolen usw. 451
4. Abspaltung von Wasser 453
a) Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe 453
b) Darstellung von Äthern 454
c) Darstellung von Estern 455
d) Darstellung von Acetalen 456
e) Darstellung von Säureamiden und Säurenitrilen 456
f) Darstellung von Aminen 456
g) Darstellung von Mercaptanen 457
5. Abspaltung von Kohlendioxyd 457
6. Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd. Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Carbonsäuren 457
7. Abspaltung von Chlormethyl 460
IX. Anlagerungsreaktionen 460
1. Anlagerung von Wasserstoff 460
2. Anlagerung von Halogenwasserstoff 460
3. Anlagerung von Wasser (Alkoholen, organischen Säuren) 461
a) Anlagerung von Wasser, Alkoholen und organischen Säuren an ungesättigte Verbindungen 461
b) Hydrolytische Spaltungen 463
α) Spaltung α, β-ungesättigter Aldehyde und Ketone 463
β) Esterverseifung 464
γ) Spaltung der Polysaccharide und Glykoside 464

Seite

4. Anlagerung von Alkoholen und 1,3-Dicarbonylverbindungen an Isocyansäureester . . . 465
5. Anlagerung von Aminen an Senföle; Bildung substituierter Thioharnstoffe . . . 465

X. Kondensation . . . 466
1. Aldolkondensation und analoge Reaktionen . . . 466
2. Aluminiumchloridsynthesen . . . 467
3. Durch Cyanionen bewirkte Kondensationen . . . 467
a) Benzoinkondensation . . . 467
b) Spaltung von α-Diketonen . . . 468
c) Darstellung von Aldehyd- und Ketoncyanhydrinen; Anlagerung von Blausäure an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester . . . 468

XI Intramolekulare Umlagerungen . . . 469
1. Umlagerung der Alkylhaloide . . . 469
2. Verschiebung von Doppelbindungen . . . 470
3. Umlagerung tautomerer Verbindungen . . . 473
4. Umlagerung stereoisomerer Verbindungen . . . 473
5. Racemisierung . . . 474
6. Umlagerung von am Stickstoff bzw. Sauerstoff substituierten aromatischen Aminen und Phenolen . . . 475

XII. Polymerisation . . . 475

Verestern und Verseifen, bearbeitet von Prof. Dr. Kurt Hess, Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem . . . 476

Einleitung . . . 476

Veresterung . . . 477
Darstellungsmethoden . . . 481

I. Veresterung durch Einwirkung von Säure und Alkohol . . . 481
A. Ohne Zusatz . . . 481
B. Mit Zusatz . . . 483
a) Mit Salz- oder Schwefelsäure . . . 483
b) Mit anderen Zusätzen . . . 489
Veresterung unter Zusatz von Enzymen als Katalysatoren . . . 491

II. Veresterung mit Hilfe von Umwandlungsformen . . . 492
a) Veresterung durch Einwirkung von Säuresalz auf Halogenalkyl 492
b) Veresterung durch Einwirkung von Säuresalz auf Dialkylsulfat 494
c) Veresterung durch Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol 497
d) Veresterung durch Einwirkung von Säurechlorid auf Alkohol 500
e) Esterdarstellung mittels Diazomethan . . . 505

Veresterung einiger anorganischer Säuren . . . 507
a) Schwefelsäureester . . . 507
b) Salpetersäureester . . . 509
c) Salpetrigsäureester . . . 510
d) Phosphorsäureester . . . 510

Verseifung und Esterspaltung . . . 511
Übersicht . . . 511
Verseifung . . . 514
A. Ohne Katalysatoren . . . 514
B. Mit Katalysatoren . . . 516
a) Mit Säurezusatz . . . 516
b) Mit Alkalizusatz . . . 520
c) Mit Baryumhydroxyd . . . 527
d) Mit anderen basischen Mitteln . . . 529
e) Mit Zusatz von Salzen . . . 529
f) Mit Enzymen . . . 530
Gewinnung von Ricinuslipase . . . 531

Seite

Esterspaltung 532
A. Durch absolute Halogenwasserstoffsäuren 532
B. Durch Ammoniak 535
C. Alkoholyse 537
Überblick 537
α) Ohne Katalysator 538
β) Mit Säurezusatz 539
γ) Mit Alkalizusatz 541
δ) Mit Natriumalkoholat 542
ε) Mit Enzymen 545
ζ) Intramolekulare Umesterung 545

Kondensation, bearbeitet von Dr. Richard Kempf, Berlin-Dahlem 549

Einleitung 549

I. Umschreibung des Begriffs Kondensation 549
II. Die praktische Bedeutung der Kondensation 551
III. Abgrenzung und Einteilung des behandelten Stoffgebietes 552

A. Allgemeiner und theoretischer Teil 553

Kapitel 1. Die allgemeine Arbeitsweise bei Kondensationen 553
a) Kondensation ohne besondere Zusatzstoffe („Autokondensation") 554
b) Kondensation unter Zusatz eines Kondensationsmittels . . 554
c) Abtönen des Reaktionsverlaufes durch die Auswahl des Kondensationsmittels 555
d) Einführung von Substituenten in die Ausgangsstoffe vor der Kondensation 556
e) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Kondensation

Kapitel 2. Der Reaktionsmechanismus bei Kondensationen 560

Kapitel 3. Kurze Charakteristik der wichtigsten Kondensationsmittel . . . 564
a) Wasserstoff-abspaltende Kondensationsmittel 565
b) Sauerstoff-abspaltende Kondensationsmittel 566
c) Halogen-abspaltende Kondensationsmittel 566
d) Stickstoff-abspaltende Kondensationsmittel 567
e) Metall-abspaltende Kondensationsmittel 567
f) Halogenwasserstoff-abspaltende Kondensationsmittel . 567
1. Chlorzink 569
2. Aluminiumchlorid 570
3. Eisenchlorid 573
g) Wasser-abspaltende Kondensationsmittel 575
I. Basen 576
1. Alkalihydroxyd 576
2. Alkali-alkoholat 577
3. Natrium-amid 580
4. Baryumhydroxyd 580
5. Ammoniak; primäre und sekundäre organische Basen 580
II. Basisch reagierende anorganische Salze 581
III. Anorganische und organische Säuren 581
1. Salzsäure 582
2. Schwefelsäure 582
3. Oxalsäure 583
4. Essigsäure 583
IV. Säure-anhydride und -chloride 584
1. Phosphor-pentoxyd 584
2. Phosphor-oxychlorid 584
3. Essigsäure-anhydrid 584

Seite

V. Anorganische Metallsalze 585
1. Zinkchlorid 585
2. Aluminiumchlorid 586
3. Zinntetrachlorid 587
h) Ammoniak-abspaltende Kondensationsmittel 588
i) Alkohol-abspaltende Kondensationsmittel 588
1. Alkalimetall 588
2. Alkali-alkoholat 590
3. Alkali-amid 591
4. Zinkchlorid 591

B. Spezieller und praktischer Teil 592

Erster Abschnitt: Kondensation unter Abspaltung von Elementen 592

Kapitel 4. Abspaltung von Wasserstoff 592

I. Kondensation unter unmittelbarer Wasserstoffabspaltung durch bloßes Erhitzen („Auto-Pyrokondensation“) 592
1. Kondensation durch Überhitzung von Dämpfen und Gasen 593
2. Kondensation durch Überhitzung fester Stoffe 600

II. Pyrokondensation unter Wasserstoffabspaltung bei Gegenwart von Zusatzstoffen 600

III. Kondensation unter Wasserstoffabspaltung mittels Oxydationsmittel . . 603
1. Der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel 603
2. Oxyde und Superoxyde als Oxydationsmittel 605
3. Schwefel als Oxydationsmittel 606
4. Die Halogene als Oxydationsmittel 606
5. Einige Säuren und Salze als Oxydationsmittel 607

Kapitel 5. Abspaltung von Sauerstoff 609
1. Zink und Salzsäure als Reduktionsmittel 609
2. Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel 611
3. Alkohole im Sonnenlicht als Reduktionsmittel 612

Kapitel 6. Kondensation unter Abspaltung von Halogen 612
1. Silber als Kondensationsmittel 613
2. Kupfer als Kondensationsmittel 615
3. Natrium als Kondensationsmittel 617
4. Magnesium als Kondensationsmittel 619
5. Calcium als Kondensationsmittel 625

Kapitel 7. Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff 626

I. Kondensationen unter freiwilliger Abspaltung von Stickstoff (Autokondensation) 626

II. Kondensationen unter Stickstoffabspaltung bei Gegenwart eines Kondensationsmittels 627

Kapitel 8. Kondensation unter Abspaltung von Schwefel 629

Kapitel 9. Kondensation unter Abspaltung von Metall 629
1. Jod oder Brom als Kondensationsmittel 629
2. Ferricyankalium als Kondensationsmittel 631

Zweiter Abschnitt: Kondensation unter Abspaltung unorganischer Verbindungen 632

Kapitel 10. Kondensation unter Abspaltung von Halogenwasserstoff . . 632

I. Kondensation unter freiwilliger Abspaltung von Halogenwasserstoff (Autokondensation) 632

II. Kondensation unter Halogenwasserstoffabspaltung mittelst Reagenzien 635
1. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Alkalien 635
2. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Natriumamid . 637
3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Metalle 638
4. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Zinkchlorid . . 640

Seite

5. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Aluminiumchlorid 642
a) Synthese von Benzolhomologen nach Friedel-Crafts . . . 642
b) Synthese von Monoketonen nach Friedel-Crafts 645
c) Synthese von Aldehyden nach Friedel-Crafts (Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch) 648
d) Synthese von Diketonen (o-Chinonen) nach Friedel-Crafts 648
e) Synthese von Carbonsäurederivaten nach Friedel-Crafts . 652
6. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Eisenchlorid . 653

Kapitel 11. Kondensation unter Abspaltung anorganischer Salze . . . 654
1. Acetessigestersynthesen 655
2. Malonestersynthesen 662
3. Synthesen mittelst Cyanverbindungen 664

Kapitel 12. Kondensation unter Abspaltung von Wasser 668
I. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und anderen Verbindungen . 669
1. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, sowie deren Halogen- und Nitroderivaten 669
2. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen untereinander 671
3. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Phenolen sowie Phenoläthern 672
4. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und aromatischen Aminen 674
5. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Aldehyden oder Ketonen 675
6. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Carbon- sowie Sulfosäuren 677
II. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und anderen Verbindungen 678
1. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen und Kohlenwasserstoffen sowie deren Nitroderivaten 678
2. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen 683
3. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden untereinander 690
4. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Ketonen 693
5. Wasserabspaltung zwischen Ketonen untereinander 698
6. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Nitrilen 703
7. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Carbonsäuren sowie Oxy- und Aldehydo-carbonsäuren. 704
8. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und aromatischen Aminen 707
9. Wasserabspaltung zwischen o-Amino-benzaldehyd und Aldehyden, Ketonen usw. (Synthese von Chinolinderivaten nach Friedländer) 710
10. Wasserabspaltung zwischen Acetessigester und Aldehydammoniaken (Hantzsche Pyridinsynthese) 711
11. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden oder Ketonen (und ähnlichen Verbindungen) und Methylketol 712
III. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren (oder deren Anhydriden) und anderen Verbindungen 714
1. Intramolekulare Wasserabspaltung bei aromatischen Säuren (Synthese von Anthrachinonen) 714
2. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffen 715
3. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Phenolen . . 716
4. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Aminen . . . 717
5. Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen von Oxybenzoesäuren (Synthese von Oxy-anthrachinonen) 718

Seite

6. Wasserabspaltung zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen usw. (Synthese von Phtaleinen u. Oxy-anthrachinonen) . . 718

Kapitel 13. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff 720

1. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären arotischen Aminen und Aldehyden (Chinolinsynthese von Döbner und Miller) 720

2. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären arotischen Aminen und Glycerin (Skraupsche Chinolinsynthese) 722

Kapitel 14. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Stickstoff 723

Kapitel 15. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff 724

Kapitel 16. Kondensation unter Abspaltung von Ammoniak oder Aminen usw. (Synthese von Indolderivaten) 725

Dritter Abschnitt: Kondensation unter Abspaltung kohlenstoffhaltiger Komplexe 726

Kapitel 17. Kondensation unter Abspaltung von Alkohol oder Alkoholat (Esterkondensationen) 726

Kapitel 18. Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser) usw. 732

1. Synthese von Ketonen 732

2. Indigosynthese aus o-Nitrophenyl-propiolsäure 733

3. Elektrosynthesen 733

Kapitel 19. Kondensation unter Abspaltung von Carbonsäuren 735

1. Synthese von Phenylfettsäureestern 735

2. Indigosynthesen aus o-Nitrobenzaldehyden 736

Tabelle 737

Doppelte und dreifache Bindung, bearbeitet von Prof. Dr. R. Stoermer, o. Professor an der Universität Rostock. 743

I. Olefine und ihre Derivate 743

Einleitung 743

A. Darstellung ungesättigter Verbindungen 744

1. Kohlenwasserstoffe aus Halogenverbindungen 744

2. Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte aus Alkoholen 746

3. Kohlenwasserstoffe aus Aminen 751

4. Darstellung von ungesättigten Säuren aus Halogen-, Oxy- und Aminosäuren 752

5. Darstellung ungesättigter Acetale, Ketone usw. 756

B. Isomerisation ungesättigter Verbindungen 756

C. Erkennung, Bestimmung und Eigenschaften olefinischer Verbindungen 760

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel, Formaldehyd und Farbenreagenzien (Bestimmung des Ortes der Doppelbindung) 760

Darstellung von Tetranitromethan 762

2. Anlagerung von Wasserstoff 762

3. Anlagerung von Halogenen (quant. Best. ungesätt. Verbindungen) 763

Darstellung bestimmter Mengen von Chlor 763

4. Anlagerung von Halogenwasserstoff 768

Regeln von Markownikoff, Saytzew-Wagner und Erlenmeyer sen. 768, 769

5. Anlagerung von Wasser (einschließlich Schwefelsäure und organische Säuren) 771

6. Anlagerung von Salpetersäure 774

7. Anlagerung von schwefligsauren Salzen und schwefliger Säure . . 774

8. Anlagerung von unterchloriger, unterbromiger und unterjodiger Säure 778

Seite

9. Addition von Phosphortrichlorid, Phosphoroxyden und Schwefelchlorür 780
10. Anlagerung von Metallsalzen (Quecksilber-, Zink-, Platin-) und von Metallen (Natrium) 781
11. Anlagerung von Ozon 784
12. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosato 784
13. Anlagerung von Ammoniak und aliphatischen Aminen 787
14. Anlagerung von Hydroxylamin 789
15. Anlagerung von Anilin, Phenylhydrazin und Hydrazin 792
16. Anlagerung von Harnstoff, Guanidin und Semicarbazid 794
17. Anlagerung von Alkohol 796
17. Anlagerung von Mercaptanen, von Thioharnstoff, Schwefelwasserstoff und Senwefel 797
19. Anlagerung von Formaldehyd 798
20. Anlagerung von Säurechloriden und von Phosgen 799
21. Anlagerung von Blausäure 799
22. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester und Stickstoffwasserstoffsäure 800
23. Anlagerung von magnesiumorganischen Verbindungen 801
24. Anlagerung von Malonester, Acetessigester und verwandten Verbindungen, von Aldehyden und Ketonen, Nitroparaffinen 803
25. Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten 805
26. Anlagerungsreaktionen der Ketone 806
27. Sprengung der Doppelbindungen 807
28. Polymerisationen 808

II. Acetylen und seine Derivate 808

A. Darstellung von Acetylenverbindungen und deren Umlagerungen . . 808

B. Synthetische Gewinnung, Erkennung und Abscheidung von Acetylenen durch ihre Metallverbindungen 811

Darstellung ammoniakalischer Cuprosalzlösung 813

C. Additionsreaktionen der Acetylene 814

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel 815
2. Anlagerung von Wasserstoff 815
3. Anlagerung von Wasser 815
4. Anlagerung von Halogen 817
5. Anlagerung von Halogenwasserstoff 818
6. Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure 819
7. Anlagerung von Stickoxyden 819
8. Anlagerung von Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid 820
9. Anlagerung von Alkohol, Phenol, Mercaptan, Thioharnstoff . . . 820
10. Anlagerung von Aminen, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen, Amidinen, Säureamiden 821
11. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester, Diazobenzolimid und Stickstoffwasserstoffsäure 823
12. Anlagerung von Natriummalonester, Ketonsäureestern und Ketonen 824
13. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen 825

Darstellung und Anwendung der wichtigsten Enzyme, bearbeitet von Prof. Dr. J. Meisenheimer, o. Professor an der Universität Tübingen 826

Einteilung des Stoffes 827

I. Die Enzyme des Eiweißumsatzes 827

a) Proteolytische Enzyme 827

1. Peptase 828

Propeptase 829

Antipeptase 830

Seite

2. Tryptase 830
Ereptase 831
Antitryptase 831
Hefenendotryptase 831
b) Koagulierende Enzyme 831
1. Labenzym (Chymosin) 831
Prochymosin 832
2. Fibrinenzym (Thrombose) 832
c) Harnstoff und Harnsäure zersetzende Enzyme 833

II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen) 834
1. Tierische Lipase 834
2. Pflanzliche Lipase 834

III. Die Enzyme des Kohlenhydratauf- und -abbaues 835
a) Hydrolysierende Enzyme 835
1. Diastase 835
a) Pflanzliche Diastase 835
b) Tierische Diastase 837
Ptyalin 837
Pankreasamylase 837
2. Amylokoagulase 837
3. Maltase 838
4. Invertase 838
5. Emulsin 839
b) Gärungsenzyme 840
1. Zymase 840
2. Lactacidase 842
3. Carboxylase 843

IV. Oxydasen und Reduktasen 843
a) Tierische Oxydasen 843
b) Pflanzliche Oxydasen 844
1. Laccase 844
2. Peroxydase 844
3. Oxydase der Essigbakterien 845
4. Katalase (Hämase) 846
c) Reduktasen (Hydrogenasen) 846

Zerlegung optisch inaktiver Körper in ihre aktiven Komponenten, bearbeitet von Prof. Dr. H. Scheibler, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Mit 1 Abbildung 847

Übersicht über die Methoden 847

I. Spontane Spaltung durch Krystallisation 847

II. Spaltung durch Kombination mit optisch aktiven Körpern 850

1. Spaltung racemischer Säuren mittels optisch aktiver Basen 851
Übersicht über die mit optisch aktiven Basen gespaltenen Racemverbindungen . . . . . 854—860
2. Spaltung racemischer Basen mittels optisch aktiven Säuren 860
Übersicht über die mit optisch aktiven Säuren gespaltenen Racemverbindungen . . . . . 862—863
3. Spaltung von Racemverbindungen mit einem asymmetrischen Silicium-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Selen-, Kobalt-, Eisen- und Chromatom 863
Übersicht über die Verbindungen mit asymmetrischem Silicium-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- und Selen-Atom 864
Übersicht über die asymmetrischen Komplexsalze von Kobalt, Eisen und Chrom 865
4. Spaltung racemischer Aminoverbindungen durch Kombination mit einem optisch aktiven Aldehyd 867

Seite

5. Spaltung racemischer Aldehyde durch Kombination mit einem optisch aktiven Hydrazin 867
6. Verfahren von Marckwald und Mc. Kenzie 868
7. Spaltung durch Erhitzen des Kombinationsprodukts 869

III. Biochemische Spaltung 869
Übersicht über die durch biochemische Spaltung erhaltenen aktiven Körper 871

Elektrochemische Methoden, bearbeitet von Prof. Dr. K. Arndt, Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Mit 3 Abbildungen 873

Stromquelle 873
Widerstände 874
Messung der Stromstärke mittels Amperemeter 874
Messung der Stromstärke mittels Knallgascoulometer 874
Messung der Strommenge 875
Messung der Spannung 875
Leitungsdrähte 875
Polreagenzpapier 876
Elektroden 876
Verarmungserscheinungen 876
Diaphragmen 876
Stromdichte 877
Stromausbeute 877
Zersetzungsspannung. — Überspannung 879
Reaktionsgeschwindigkeit 881
Nebenvorgänge 881
Stromkonzentration 881
Anwendung der Elektrolyse auf einzelne Fälle 882
a) Reduktion 882
1. Reduktion von aromatischen Nitrokörpern 882
Darstellung von Anilin 883
Darstellung von Azoxybenzol 883
Darstellung von Azobenzol 883
Darstellung von Hydrozobenzol 884
Darstellung von p-Aminophenol 884
2. Reduktion von Carbonylverbindungen 885
3. Reduktion von Harnsäure, Säureimiden, Oximen und Hydrazonen 886
4. Hydrierung ungesättigter Verbindungen 887
b) Oxydation 887
Darstellung von Anthrachinon 888
Darstellung von Jodoform 889
c) Elektrolyse von Salzen organischer Säuren 889

Elektro-osmotische Methoden, bearbeitet von Dr. ing. Paul H. Prausnitz, Jena. Mit 2 Abbildungen. 892

Reaktionen unter hohem Druck, bearbeitet von Prof. Dr. Kurt H. Meyer, Ludwigshafen. 905

I. Hydrolysen 905
a) Hydrolyse aromatischer Halogenverbindungen 905
b) Hydrolyse aromatischer Sulfosäuren 905
c) Hydrolysen anderer Art 906
II. Einführung der Aminogruppe 906
III. Isomerisationen und Polymerisationen 907
Reaktionen mit komprimierten Gasen 907

Seite
1. Reaktionen mit Wasserstoff 907
a) Reduktion von Carbonaten zu Formiaten 907
b) Anlagerung von Wasserstoff an Doppelbindungen und aromatische Ringsysteme 908
c) Reduktion von Ketonen, Zuckern, Nitroverbindungen usw. . . . 908
d) Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Hydrierung 909
e) Hydrierung von Kohle 909
2. Reaktionen mit Kohlenoxyd 909
a) Bildunggvon Formiaten 909
b) Darstellung von Ameisensäureester 910
c) Synthese von Formamid 910
d) Synthese aromatischer Aldehyde 910
e) Katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter Druck 910
3. Reaktionen mit Sauerstoff 910
4. Reaktionen mit Stickstoff. Synthese von Cyaniden 911
5. Reaktionen mit Kohlendioxyd 911
6. Andere Gase 911

Belichten, bearbeitet von Reg.-Rat Prof. Dr. J. Houben, ord. Mitglied der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem, a. o. Professor an der Universität Berlin. Mit 2 Tafeln und 21 Abbildungen . . . 912

Einleitendes 912

A. Allgemeiner Teil 913

1. Geschichtliches 913
2. Beziehungen der Intensität und Absorption zur chemischen Wirkung des Lichts 914
3. Komplementärfarben von Licht und Substrat 915
4. Photochemische Extinktion und Induktion 916
5. Chemisches und photochemisches Gleichgewicht 917
6. Umkehrbare und nicht umkehrbare Lichtreaktionen 918
7. Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen . 919
8. Chemische Bedeutung lichtelektrischer Effekte 919
9. Photo-Katalysatoren und -Sensibilisatoren 919
10. Lichtquellen 922
a) Natürliche Lichtquellen 923
Sonnenlicht 923
Die sichtbaren Strahlen des Sonnenspektrums 924
Die unsichtbaren Strahlen des Sonnenspektrums 924
Die ultraroten Strahlen 925
Die ultravioletten Strahlen 925
Das zerstreute Tageslicht 927
Mondlicht 927
b) Künstliche Lichtquellen 927
1. Bogenlampen 927
2. Quecksilberdampflampen 928
3. Uviolglaslampen 928
4. Quarzlampen 929
5. Halbwattlampen 930
6. Nernstlampe 930
7. Auerlicht 932
8. Kerzenlicht 932
11. Zerlegung des Lichtes. Lichtfilter. Lichtdurchlässigkeit verschiedener Stoffe. Polarisiertes Licht 932
Lichtfiltersystem nach Landolt für Auerlicht 933
Lichtfiltersystem nach Hartmann für Uviollampen 933
Lichtfiltersystem nach Winther für Quarz-Quecksilberlampen 933

Seite

Verschiedenheit der Lichtdurchlässigkeit der gebräuchlichen Lösungsmittel . . . 935
Lichtdurchlässigkeit der Mineralien . . . 935
Lichtdurchlässigkeit von Pflanzen . . . 935
Lichtdurchlässigkeit der Atmosphäre . . . 935
Polarisiertes Licht . . . 935
12. Apparatur und Verfahren . . . 936
Uviolglas-Quecksilberlampe, Zündung und Gebrauch . . . 938
Uli-(Uviol-Stark-)lampe . . . 938
Einstellung, Zündung und Gebrauch der Uli-Lampe . . . 939
Quarzglas-Quecksilberlampe . . . 940
Zündung und Gebrauch der Quarz-Quecksilberlampe . . . 942
Quarzglas-Amalgamlampe . . . 946
Quarzglas-Punktlampe . . . 946
Gebrauchsanweisung für Punktlämpchen . . . 947
Quarzglaseintauchlampe . . . 948
Quarzglaseinstecklampe . . . 950
Starklicht-Mantelbrenner . . . 952
Quecksilberlampe Franz Fischerscher Bauart . . . 952
Goerz-U.-V.-Lampe nach Gehlhoff . . . 954
13. Maßnahmen zum Schutz des Experimentators . . . 956
B. Spezieller Teil . . . 957
I. Photolysen . . . 957
1. Ionisation von Gasen und Lösungen . . . 957
2. Desoxydationen . . . 958
a) Photodesoxydationen unorganischer Verbindungen . . . 958
b) Photodesoxydationen organischer Verbindungen . . . 963
3. Dehydrierungen . . . 964
4. Photohydrolysen . . . 967
Kerndiathetische Photohydrolysen . . . 968
5. Sonstige photolytische Spaltungen . . . 972
II. Photosynthesen . . . 974
1. Oxydationen . . . 974
a) Photoxydationen unorganischer Stoffe . . . 974
b) Photoxydationen organischer Verbindungen . . . 777
1. Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe . . . 977
2. Alkohole und Phenole . . . 981
3. Aldehyde . . . 985
4. Ketone und Chinone . . . 987
5. Organische Säuren . . . 989
a) Einbasische Säuren der Fettreihe . . . 989
b) Mehrbasische Säuren der Fettreihe . . . 990
c) Aromatische und hydroaromatische Säuren . . . 994
6. Andere organische Verbindungen . . . 996
2. Halogenierungen . . . 997
a) Photochlorierung . . . 997
1. Additionsreaktionen . . . 998
2. Substitutionsreaktionen . . . 998
b) Photobromierung . . . 999
1. Additionsreaktionen . . . 999
2. Substitutionsreaktionen . . . 1000
3. Anlagerungen . . . 1001
4. Veresterungen . . . 1002
5. Amid- und Anilidbildungen . . . 1002
6. Kernkondensationen . . . 1003
III. Photomerisationen . . . 1006
a) Umwandlung eines Stoffes in die allotrope Form . . . 1006
b) Konfigurationswechsel . . . 1007
1. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen 1007

Seite
2. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Ketonen 1008
3. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Säuren 1009
Konfigurationswechsel der Zimtsäure 1011
4. Konfigurationswechsel bei Oximen 1014
5. Konfigurationswechsel bei Diazokörpern 1015
6. Chinin 1015
c) Verschiebung doppelter Bindungen 1015
d) Intramolekularer Platzwechsel 1015
1. bei Nitroverbindungen 1015
2. bei Azoxyverbindungen 1020
3. bei Halogenyl-arylamin-Verbindungen 1021
4. bei Arylnitrosaminen 1021
5. bei Oximen 1021
6. bei Glycidoketonen 1021
7. in der Triphenylmethanreihe 1021
e) Polymerisationen 1022
Dimerisationen der Zimtsäuren 1027
f) Intramolekulare Aneianderlagerung 1032
g) Photodepolymerisationen 1034
IV. Phototropie 1034
V. Photochromie 1039
VI. Photoosmose 1042
VII. Kardioid-ultramikroskopische Lichtreaktionen 1042
Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen 1044
Sachregister 1045
Autorenregister 1090

Spezieller Teil.

Oxydation und Reduktion

von

R. Stoermer in Rostock.

Einleitung.

Die Oxydations- und Reduktionsmethoden sind im folgenden systematisch eingeteilt im Hinblick auf die auszuführende Reaktion. Es soll dadurch die Aufgabe erleichtert werden, in einem gegebenen Falle rasch das geeignetste Oxydations- oder Reduktionsmittel zu finden. In möglichster Vollständigkeit sind alle Oxydations- und Reduktionsmöglichkeiten in Gruppen untergebracht, deren wesentlicher Inhalt meist durch eine kurze Formulierung, wie $CH_3 \rightarrow CHO$ usw., jedesmal in der Überschrift des betreffenden Abschnittes zu ersehen ist. Wenn einzelne Reaktionen mehr sinngemäß als schematisch eingereiht sind, so geschah das teils wegen der anzunehmenden Zwischenprodukte, teils des Zusammenhanges wegen. So ist z. B. die Oxydation des Phenanthridins zu *Phenanthridon* nicht in die Gruppe $CH \rightarrow CO$, sondern bei $CH \rightarrow C(OH)$, bei der Oxydation des Chinolins zu *Carbostyril*, untergebracht, wegen der der Umlagerung zu $CO \cdot NH$ vorangehenden Bildung der Atomgruppierung $C(OH) \cdot N$; und die Pinakonbildungen bei Ketonen finden sich nicht in der Gruppe „Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion", sondern bei $CO \leftarrow CHOH$, wohin sie des Zusammenhanges wegen gehören.

Wenn zwei verschiedene Oxydationen oder Reduktionen nebeneinander herlaufen, so ist die Reaktion nur an einer Stelle aufgeführt, so z. B. die Bildung des *Coerulignons* durch Oxydation von Pyrogalloldimethyläther in der Gruppe „Verknüpfung von Kohlenstoffatomen usw. durch Oxydation", weil dieser Prozeß der sich zuerst abspielende ist und die Oxydation zu dem Diphenochinon erst danach erfolgt, und weil ferner eine Reihe von gleichartigen Prozessen der ersten Art hier aufgeführt sind. Wenn also eine Reaktion an verschiedenen Stellen der Molekel sich abspielen kann, so wird man, wenn sich nicht genau feststellen läßt, welche Reaktion zuerst einsetzt, an zwei verschiedenen Stellen nachzusehen haben.

Wenn die an einer Stelle der Molekel eintretende Oxydation oder Reduktion zu verschiedenen Produkten führen kann, so ist beim Aufsuchen der Reaktion zu berücksichtigen, welche Art der Reduktion usw. gerade

erforderlich ist. Die Reduktion der Lactone z. B. führt entweder zu *hydroxylfreien Carbonsäuren* oder zu *Oxyaldehyden* oder zu *Glycolen*, man findet die erstere unter CHOH → CH_2, die zweite unter COOH → CHO, die letzte unter COOH → CH_2OH.

In seltneren Fällen ist aus den Gruppenüberschriften nicht ohne weiteres zu entnehmen, wo die betreffende Reaktion zu suchen ist; man hat dann auf die Muttersubstanzen zurückzugehen, von denen sich die zu oxydierenden oder zu reduzierenden Körper ableiten. So findet sich die Oxydation der primären Amine zu *Aldehyden* bei der Gruppe CH_2OH → CHO, die Reduktion z. B. der Säureanhydride zu *Lactonen* bei COOH → CH_2OH.

Folgende Gruppeneinteilung[1]) ist vorgenommen worden:

Oxydation.

I. CH_3 → CH_2OH.
II. CH_3 → CHO.
III. CH_3 (bez. Alkyl) → COOH.
IV. CH_2OH → CHO.
V. CH_2OH → COOH.
VI. CHO → COOH.
VII. CH_2 → CHOH.
VIII. CH_2 → CO(C : NOH → CO).
IX. CHOH → CO.
X. Ketone → Superoxyde bez. Lactone.
XI. CH → C(OH).
XII. Oxydation zu Chinonen und chinoiden Verbindungen.
XIII. Herausnahme von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sind (Intramolekulare Oxydationen und Dehydrierungen).
XIV. Verknüpfung von Kohlenstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoff-, oder Stickstoffatomen (Intermolekulare Oxydationen).
XV. Addition von zwei Hydroxylen an Doppelbindungen.
XVI. Oxydativer Abbau.
XVII. NH_2 → NHOH; NH_2 → $NO(NO_2)$.
XVIII. NHOH → NO, Oxime → Peroxyde.

Reduktion.

I. CH_2OH → CH_3, CH_2CN → CH_3.
II. CHOH → CH_2.
III. C(OH) → CH.
IV. CHO → CH_2OH (Pinakone), CHS → CH_2SH.
V. CHO → CH_3.
VI. CO → CHOH, CO → C(OH) (Pinakonbildungen).
VII. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen.
VIII. CO → CH_2 (CS → CH_2).
IX. CO → CH.
X. COOH → CHO.
XI. COOH → CH_2OH, CN → $CH_2 \cdot NH_2$.
XII. COOH → CH_3.
XIII. Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen.
XIV. Addition von Wasserstoff an C : N (Reduktion von Aldimen, Oximen, Hydrazonen usw).
XV. Entziehung von Halogen und Ersatz von Halogen durch Wasserstoff.
XVI. Spaltung von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen oder anderen Elementen.
XVII. $NO_2(NO)$ → NH_2; NHOH → NH_2.

[1]) Die Gruppen sind durch einen Blick auf die erste Zeile jeder Seite leicht auffindbar.

XIX. $NHOH \rightarrow N = NO$.
XX. $NO \rightarrow NO_2$, Oxime → Nitro- bzw. Isonitrokörper und Hydroxamsäuren, Diazo-hydrate → Phenylnitramine.
XXI. Isonitrokörper → Ketone.
XXII. Hydrazine → Kohlenwasserstoffe und Diazoniumsalze.
XXIII. $NH \cdot NH \rightarrow N : N \rightarrow N : NO$.
XXIV. Oxydation von Schwefel-, Selen- und Tellurbindungen.
XXV. Oxydation von Phosphor-, Arsen-, Antimonverbindungen.
XXVI. Oxydation von Jodverbindungen.

XVIII. $NO_2 \rightarrow NHOH$ (: NOH); $NO_2 \rightarrow NO$; $NO_2H \rightarrow NOH$.
XIX. $NO_2 \rightarrow N = N \leftarrow N : N : O$.
XX. $NO_2 \rightarrow NH — NH$.
XXI. Addition von Wasserstoff an die N : N-bindung, Spaltung zwischen N : N.
XXII. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.
XXIII. Reduzierende Spaltung von Peroxyden.
XXIV. Reduktion von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.
XXV. Reduktion von Phosphor-, Arsen- usw. -verbindungen.

Am Schlusse jedes der beiden Kapitel findet sich ferner eine **tabellarische Übersicht der Oxydations- und Reduktionsmittel,** in der die allgemein verwendbaren Methoden unter Hinweis auf die Seitenzahl aufgenommen sind. Dieser Tabelle sind auch die Hinweise zu entnehmen, an welcher Stelle **Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungen und Wirkungswert der betreffenden Reagentien** angegeben wurden.

Die Jahreszahlen hinter den Patentnummern in den Fußnoten bedeuten nicht das Datum der Patentierung, sondern das Jahr der Ausgabe des betreffenden Patentes, was das Aufsuchen des Patentes in der Literatur wesentlich erleichtert.

A. Oxydation.

I. $CH_3 \longrightarrow CH_2OH$.

Die direkte Oxydation ist meist nicht möglich, da die wasserstoffreichsten Gruppen am schwersten hydroxylierbar sind und die Oxydation, wenn sie eintritt, dann sofort weiter geht. Man muß den Umweg über die Halogenverbindungen einschlagen, in denen das Halogen leicht durch Hydroxyl zu ersetzen ist. Hierfür sei kurz angedeutet, daß der Ersatz bewirkt wird durch Erhitzen mit Wasser mit oder ohne Zusatz von halogenwasserstoffbindenden Mitteln, ev. unter Druck, oder durch Behandeln mit Silberoxyd in wässriger Suspension oder Acetonlösung[1]), in manchen Fällen schon in Acetonlösung durch Wasser, wenn in der p-Stellung reaktionsfördernde Gruppen stehen[2]). Ferner durch Ersatz des Halogens durch den Essigsäurerest und Verseifen des entstandenen Essigsäureesters. In diesem Fall ist Kaliumacetat dem Natriumacetat meist vorzuziehen, ev. Silberacetat zu verwenden. In kleinen

---

[1]) Auwers und Sheldon, A. *301*, 277 (1898).
[2]) Auwers und Braun, B. *29*, 2330 (1896).

Mengen ist Mesitol durch **Sulfomonopersäure** zu *Dimethyl-p-oxybenzylalkohol* oxydierbar[1]). Als Zwischenprodukte der Oxydation sind solche Alkohole bei verschiedenen Reaktionen anzunehmen. Vgl. XIV, 1.

Direkt läßt sich p-Nitrotoluol zum *p-Nitrobenzylalkohol* oxydieren durch **Bleisuperoxyd und Schwefelsäure** (von 95%) oder Schwefelsäure + Essigsäure[2]). Auch in Eisessig-Schwefelsäure ist dieselbe Oxydation elektrochemish an Platinanoden ausführbar, wobei daneben auch noch das Acetat des Alkohols entsteht. Bei höherer Stromdichte und größerer Strommenge bilden sich höhere Oxydationsprodukte, vgl. Oxyd. II und III, 2. o-Nitrotoluol ist ebenso zu o-Nitrobenzylalkohol oxydierbar[3]).

II. $CH_3 \longrightarrow CHO$.

In der Fettreihe gelingt die direkte Oxydation selten; auch hier kann der Umweg über die Dihalogenide eingeschlagen werden, was indessen ohne praktische Bedeutung ist. In der aromatischen Reihe ist dies Verfahren technisch.

Ein besonderer Fall ist in der Fettreihe die Oxydation des Acetaldehyds zum Glyoxal durch **Salpetersäure.**

Darstellung von Glyoxal. 25 g Paraldehyd, mit 25 g Wasser gemischt, werden mit 20 ccm Salpetersäure (1,37) unterschichtet, und diese mit 1 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 5—8 Tagen dampft man die homogen gewordene farblose Lösung zur Trockne, nimmt in wenig Wasser auf, behandelt mit Calciumcarbonat, filtriert und dampft ein (bei 200 g Aldehyd auf 300—400 ccm). Danach fällt man mit konz. Bleiessiglösung möglichst genau, filtriert und fällt das Filtrat, das nur noch Calciumacetat, Glyoxal und Bleiacetat enthält, genau durch Oxalsäure. Aus der filtrierten Lösung verjagt man die Essigsäure auf dem Wasserbade, wonach das farblose amorphe Glyoxal hinterbleibt[4]).

In der aromatischen Reihe benutzt man in gewissen Fällen mit Vorteil die Methode von Étard[5]). Man behandelt die homologen Benzole in 10%iger Schwefelkohlenstofflösung oder in Tetrachlorkohlenstoff unter guter Kühlung mit **Chromylchlorid,** von dem zwei Molekeln, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zur Anwendung kommen. Die ausgeschiedene braune Doppelverbindung wird abgesogen, durch Wasser zerlegt und die Lösung nach Einleiten von schwefliger Säure mit Äther ausgeschüttelt, in den der gebildete Aldehyd übergeht. Die Reaktion ist oft heftig und zuweilen nicht ungefährlich; sie verläuft nach dem Schema:

$$R \cdot CH_3 + 2\,CrO_2Cl_2 = R \cdot CH\begin{cases} O \cdot CrCl_2(OH) \\ O \cdot CrCl_2(OH) \end{cases}$$

$$3\,R \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2 + 3\,H_2O = 3\,R \cdot CHO + 2\,CrO_3 + 2\,Cr_2O_3 + 12\,HCl.$$

Die Ausbeuten sind in manchen Fällen ganz gut.

Toluol liefert *Benzaldehyd*, die Xylole die drei *Methylbenzaldehyde*, Äthylbenzol *Phenylacetaldehyd* neben *Acetophenon* (Étard). m- und p-Nitro-

---

[1]) Bamberger, B. *36*, 2033 (1903).
[2]) Dieffenbach, D. R. P. 214949 (1909).
[3]) Fichter und Bonhôte, H. c. A. *3*, 395 (1920).
[4]) de Forcrand, Bl. *41*, 240 (1884); B. *17*, Ref. 168 (1884).
[5]) Étard, C. r. *84*, 127 (1877); *86*, 989 (1878); *90*, 534 (1880); B. *10*, 236, 469, 736, 1172 (1877); *12*, 373 (1879); *13*, 930 (1880); *14*, 848 (1881). Vgl. Law und Perkin, Soc. *91*, 258 (1907), C. *1907* I, 1188.

toluol geben in mäßiger Ausbeute *m-* und *p-Nitrobenzaldehyd*, o-Nitrotoluol wenig *o-Nitroaldehyd*[1]). Camphen liefert zwar auch einen Aldehyd, doch entsteht dieser aus einem intermediär gebildeten Glycol (vgl. Addition von 2 OH-Gruppen).

Zur ***Darstellung von Chromylchlorid*** *erhitzt man ein vorher geschmolzenes Gemenge von 10 T. NaCl + 12 T. $K_2Cr_2O_7$ mit 30 T. schwach rauchender Schwefelsäure in einer Retorte, fängt das übergehende Oxychlorid in gut gekühlter Vorlage auf und rektifiziert es im trockenen Kohlensäurestrom.*

Sehr gut scheint in vielen Fällen die Oxydation mit **Braunstein und Schwefelsäure** zu verlaufen[2]).

Man behandelt z. B. 300 T. Toluol mit 700 Schwefelsäure (65 %) und 90 T. Braunstein bei 40°. Xylol liefert leichter, schon bei 25° *Tolylaldehyd*, o-Nitrotoluol wenig *o-Nitrobenzaldehyd*. Leicht wird p-Kresolmethyläther zu *Anisaldehyd* oxydiert schon bei 20°. Man zieht schließlich mit Benzin aus und schüttelt den Aldehyd mit Bisulfit aus. (D. R. P. 107722 [1899]).

Verdünnt man die konz. Schwefelsäure mit Eisessig statt mit Wasser, so erhält man als Hauptprodukte *Diphenylmethanderivate*, was den Mechanismus dieser Reaktion klarlegt[3]):

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_4CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_5CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O.$$

Sulfosäuren, von Benzolhomologen lassen sich nach diesem Verfahren bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure in *Aldehydsulfosäuren* überführen[4]).

Das Verfahren, das in manchen wichtigen Fällen technisch nicht rentabel ist, wird lohnend beim Arbeiten unter Druck oberhalb 100°[5]).

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. Man erhitzt z. B. 100 g o-Nitrotoluol mit 1000 g H_2SO_4 (30—40 Bé.) und 200 g fein gepulvertem Braunstein im verbleiten Druckkessel 2—3 Stunden auf 140—165° (nicht über 10 Atm.), läßt dann absitzen, hebt das Öl ab, wäscht es mit Soda und schüttelt mit Bisulfit aus.

Das Hauptprodukt ist *o-Nitrobenzaldehyd*, während Schwefelsäure höherer Konzentration vorwiegend die o-Nitrobenzoësäure liefert.

Auch **Manganisalze** scheinen technisch als Oxydationsmittel gut brauchbar zu sein. Sie werden elektrolytisch erzeugt und dann nach Verbrauch des Sauerstoffs regeneriert.

Darstellung von Benzaldehyd. 47,5 kg Manganoammonsulfat der Formel $MnSO_4$, $\frac{1}{2}$ $(NH_4)_2SO_4$, werden mit 45 kg Wasser und 79 kg Schwefelsäure (98 %) im verbleiten Gefäß innerhalb 6000 Ampèrestunden durch den Strom zu Ammonmanganalaun oxydiert, das sich als Salz von dunkelroter Farbe ausscheidet. Man verrührt es mit 4 kg Toluol und setzt bei 50° in 2—3 Stunden 8 kg Wasser zu. Aus dem erhaltenen Öl werden 0,6 kg Toluol und 3—7 kg *Benzaldehyd* erhalten. Ähnlich die Homologen[6]).

Noch geeigneter zu sein scheint das **Mangandioxydsulfat** $Mn(SO_4)_2$, das ebenfalls elektrolytisch erzeugt wird und schon bei Temperaturen energisch wirkt, wo Braunstein und Schwefelsäure noch ganz ohne Wirkung ist. Auch sind die Ausbeuten an Aldehyden erheblich größer.

[1]) V. v. Richter, B. *19*, 1061 (1886).
[2]) Soc. chim. des Usines du Rhône D. R. P. 101221 (1898).
[3]) Weiler, B. *33*, 464, (1900).
[4]) Chem. Fabrik Sandoz, D. R. P. 154528 (1904).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 179589 (1906).
[6]) Lang, D. R. P. 189178 (1907).

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd mittels Mangandioxydsulfat. 600 T. $MnSO_4$, $4H_2O$ in 2900 T. Schwefelsäure (45 Bé.) werden mit Bleianode und Diaphragma bei 50—60° elektrolytisch oxydiert (Stromdichte 5—16 Amp. pro 1 qdm), bis die zuerst rote Lösung ($Mn_2(SO_4)_3$) tief braun wird und Sauerstoffentwicklung beginnt (B. A. S. F., D. R. P. 163813 [1905]). Diese Lösung, die etwa 12—15% Dioxydsulfat enthält, läßt man während 4—5 Stunden in 500 T. o-Nitrotoluol bei 50—60° einfließen, erhitzt bis 110° und hebt nach eingetretener Entfärbung das Öl ab, aus dem Nitrotoluol und *o-Nitrobenzaldehyd* mit Wasserdampf abgeblasen wird. Die Manganlösung wird wieder elektrolytisch oxydiert. Man erhält doppelt soviel o-Nitrobenzaldehyd als mit Braunstein und Schwefelsäure.

Aus Toluol entsteht nur *Benzaldehyd*, keine Benzoësäure, neben einer geringen Menge Harz; auch Benzylalkohol und Benzylchlorid geben den Aldehyd[1]).

Auch **Nickeldioxyd,** ev. bei Gegenwart von Hypochlorit, soll als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation von Benzolhomologen verwendbar sein[2]).

Cerdioxyd wirkt in schwefelsaurer Lösung gleichfalls stark oxydierend. Toluol liefert damit in 60%iger Schwefelsäure bei 60—90° *Benzaldehyd*; die Masse wird zum Schluß breiig-weiß von Cerosulfat. Analog geben 40 g o-Chlortoluol 26—27 g *o-Chlorbenzaldehyd*. Bei o- und p-Nitrotoluol entsteht mehr Säure als Aldehyd[3]).

m-Nitrotoluol läßt sich auch elektrochemisch an Platinanoden in Eisessig-Schwefelsäure zu *m-Nitrobenzaldehyd* oxydieren[4]).

Ein Oxydationsmittel, das Methylbenzole nur bis zu den Aldehyden oxydiert, besteht in der Einwirkung von **Chromsäure auf diese bei Gegenwart von Acetanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.** Die Oxydation geht hier nicht weiter, weil in den entstehenden Diacetaten der Aldehyde der Komplex $-CH\langle{}^{O-}_{O-}$ nicht mehr die von Oxydationsmitteln angreifbare Gruppe —C : O enthält. Man löst die Substanz in einem Gemisch von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure und oxydiert unter heftigem Turbinieren bei niederer Temperatur durch überschüssige Chromsäure. Ausgeschiedenes Chromsulfat bringt man mit Eisessig in Lösung. Die entstandenen Acetate werden durch Kochen mit verdünnten Säuren verseift. So lassen sich oxydieren o- und p-Nitrotoluol, p-Kresylacetat zu den entsprechenden Aldehyden, o-m-p-Xylol zu den *Dialdehyden*, die auf diese Weise gut darstellbar sind[5]).

Darstellung von o- und m-Phtalaldehyd. Man trägt z. B. in eine Mischung von 100,0 Acetanhydrid 15,0 konz. Schwefelsäure und 40,0 Eisessig 2,5 T. m-Xylol ein und gibt nach und nach 10 T. Chromsäure bei 0—10° hinzu. Man gießt dann nach einiger Zeit in Eiswasser, wenn eine Probe damit zum festen *Isophtalaldehydacetat* erstarrt, das mit der vierfachen Menge sehr verdünnter Salzsäure verseift wird. Der aus o-Xylol entstehende *o-Phtalaldehyd* wird im Dampfstrom übergetrieben.

2-Methyl-anthrachinon liefert nach diesem Verfahren 44% *Anthrachinon-2-aldehyd*, größere Mengen erhält man über das ω-Dibrommethylanthrachinon, das durch konz. Schwefelsäure zerlegt wird[6]).

---

[1]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 175295 (1906).
[2]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 127388 (1901).
[3]) Höchst. Farbw., D. R. P. 158606 (1905), 174238 (1906).
[4]) Fichter und Bonhôte, H. c. A. *3*, 395 (1920).
[5]) Thiele und Winter, A. *311*, 353 (1900). Bayer & Co., D. R. P. 121788 (1901).
[6]) Ullmann und Klingenberg, B. *46*, 712 (1913).

In kleineren Mengen entstehen Aldehyde aus Benzolhomologen bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat, neben Dibenzylderivaten (vgl. XIV, S. 88). Toluol gibt *Benzaldehyd*, Aethylbenzol *Phenylacetaldehyd*[1]).

Ein für sich stehendes Oxydationsmittel ist das **Äthylnitrit**, das in alkoholischer Lösung Mesitol in *p-Oxymesitylenaldehyd* $C_6H_2(\overset{(6)}{OH})(\overset{(1,5)}{CH_3})_2(\overset{(3)}{CHO})$ überführt. Ausbeute 65% der Theorie[2]). Vgl. die Wirkung des Amylnitrits bei VIII, S. 38.

Darstellung von Äthylnitrit. *Man gewinnt Äthylnitrit vorteilhaft, indem man 200 g $NaNO_2$ in so viel Wasser löst, daß 150 g Alkohol keine Fällung geben, und in diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure einlaufen läßt. Das Nitrit entwickelt sich in regelmäßigem Strome.*

Manche Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich mit Vorteil durch **elektrolytische Oxydation** in Aldehyde verwandeln, wobei die Ausbeuten in hohem Maße von den Arbeitsbedingungen abhängen. Am besten gelingt die Oxydation in einer Lösung der Kohlenwasserstoffe in Aceton, die mit verdünnter Schwefelsäure beständig durchgerührt wird, mit einem Strom von 2 Amp. und 3,5—4,5 Volt[3]). Man erhält so aus Toluol 10—20% *Benzaldehyd*, aus o-Xylol 25—30% *o-Toluylaldehyd*, aus p-Xylol 25—35% *p-Toluylaldehyd*, aus m-Xylol 10—15% *m-Toluylaldehyd*, aus Mesitylen ebensoviel *Mesitylaldehyd*.

Eine vergleichende Übersicht über die verschiedenen Oxydationsmittel für die genannten Kohlenwasserstoffe (C. *1907*, I, 1188) ergab eine starke Überlegenheit des **Chromylchlorid**verfahrens.

Bei Benzolhomologen, welche durch irgendwelche Gruppen reaktionsfähig gemachte Seitenketten enthalten, kann die Oxydation dieser in folgender Weise erfolgen. Man verknüpft sie durch Kondensation mit Nitrosodimethylanilin und zerlegt die entstandenen *Anile* durch verd. Säuren. 2,4-Dinitrotoluol (ebenso 2,4,6-Trinitrotoluol, nicht dagegen o- oder p-Nitrotoluol) wird mit Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung durch Krystallsoda kondensiert. Das dabei ausgeschiedene Kondensationsprodukt $C_6H_3(NO_2)_2CH = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ wird unter Zusatz von Benzol mit ca. 27%iger Salpetersäure mehrere Stunden geschüttelt, wonach aus dem Benzol 88% *Dinitrobenzaldehyd* auskrystallisieren[4]).

Ebenfalls auf einem Umwege sind gewisse Aldehyde heterocyclischer Verbindungen zu erhalten, so wenn im Pyridin ein α-ständiges Methyl in CHO verwandelt werden soll. Man führt α-Picolin durch Benzaldehyd in Stilbazol über und gewinnt durch die Einwirkung von **Ozon** daraus *Pyridin-α-aldehyd*[5]).

Auf einem andern Umwege lassen sich besonders die Dialdehyde der aromatischen Reihe gut erhalten, wenn man zuerst in das Methyl ein Brom einführt und dann das Bromid mit **Bleinitrat** oxydiert (Darstellung von *Terephtaldialdehyd*[6])). Genaueres über diese und ähnliche Methoden vgl. Oxyd. IV, 1, S. 23.

[1]) Wolffenstein und Moritz, B. *32*, 432 (1899).
[2]) Thiele, Eichwede, A. *311*, 366 (1900).
[3]) Law und Perkin C. *1905* I, 359, *1905* II, 763, *1907* I, 1188, Chem. News *92*, 66 (1905); Soc. *91*, 258 (1907). [4]) Sachs und Kempf, B. *35*, 1224 (1902).
[5]) Harries und Lénárt A. *410*, 95 (1915).
[6]) Wegscheider und Suida, M., *33*, 999 (1912).

Noch ein anderer Umweg führt über die Reaktionsfolge:

$$CH_3 \rightarrow CH_2J \rightarrow CH_2NO_2 \rightarrow CH : NOH \rightarrow CHO.$$

Vgl. dazu Oxyd. VIII und Red. XVIII, 1, woselbst Beispiele.

III. CH_3 (Alkyl) ⟶ COOH.

1. Oxydation von aliphatisch gebundenem Methyl (S. 10);
2. „ einer Seitenkette in Benzolhomologen (S. 11);
3. „ mehrerer Seitenketten in Benzolhomologen (S. 15);
4. „ von Methylgruppen in Phenolen (S. 16);
5. „ „ „ „ heterocyclischen Verbindungen Polyheteroringen (S. 17);
6. „ von am Stickstoff haftenden Methylgruppen (S. 19);
7. „ von Methylgruppen in phosphorhaltigen Verbindungen (S. 20).

1. Oxydation von aliphatisch gebundenen Methylgruppen.

Die glatte Oxydation des Methyls zum Carboxyl ist in der aliphatischen Reihe selten beobachtet. Normalbuttersäure liefert beim Erhitzen mit **starker Salpetersäure** *Bernsteinsäure*[1]), die auch aus vielen anderen aliphatischen Substanzen bei der Oxydation entsteht, besonders der Fette und Wachsarten. Isovaleriansäure liefert nach 14tägigem Kochen mit konz. Salpetersäure als Hauptprodukt *Methyläpfelsäure*[2])

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Die gleiche Oxydation der n-Buttersäure zu *Bernsteinsäure* gelingt auch gut durch **Wasserstoffsuperoxyd** (6fach molek. Menge[3])).

Die Oxydation eines Methyls zu Carboxyl durch Salpetersäure scheint besonders bei Verbindungen mit einer Iso- oder Oxyisopropylgruppe leicht vor sich zu gehen, Isocaprolacton gibt so *Carbovalerolactonsäure*,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2$$
$$O\!-\!\!-\!CO \qquad\qquad O\!-\!\!-\!CO$$

Terebinsäure ebenso *β, γ-Dicarbovalerolactonsäure*[4]).

Befindet sich ein Carbonyl dem Methyl benachbart, so gelingt die Oxydation des letzteren durch **verdünnte Permanganatlösung** bei niederer Temperatur nach der Methode von Glücksmann. Man tröpfelt z. B. eine Lösung von 32 g Permanganat und 12 g Kali in 1 l Wasser unter Eiskühlung auf 12 g in Wasser zerteiltes Acetophenon. Die der entstehenden *Benzoylameisensäure* beigemengte Benzoësäure wird durch Schwefelkohlenstoff entfernt, in dem die Ketonsäure unlöslich ist. Ausbeute 3,4 g davon. Pinacolin geht so in *Trimethyl-brenztraubensäure* über $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_3C \cdot$

[1]) Dessaignes, A. *74*, 361 (1850). [2]) Bredt, B. *14*, 1782 (1881).
[3]) Cahen und Hurtley C. 1917, II, 801, Biochem. Journ. II, 164 (1917).
[4]) Bredt, B. *32*, 3661 (1899), A. *366*, 56 (1909).

$CO \cdot COOH$[1]). Die Reaktion ist in verschiedenen Körperklassen durchführbar: Von alicyclischen Verbindungen gibt z. B. die Pinonsäure fast quantitativ *Pinoylameisensäure*[2]) und es entsteht diese letztere daher auch bei der Oxydation des Pinens durch Permanganat neben der ersteren und anderen Säuren[3]).

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CO \cdot COOH.$$

Auch bei ungesättigten Methylketonen gelingt die Oxydation, besonders wenn man durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur möglichst niedrig hält. Bei der so durch Oxydation von Acetylcumaron entstehenden *Cumarylglyoxylsäure* $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH \end{matrix} \right\rangle C \cdot CO \cdot COOH$ erfolgt die Trennung von nebenher entstandener Cumarilsäure durch Wasser, worin die Ketosäure leicht löslich ist[4]).

Eigenschaften und Wirkung des Permanganats. *Kaliumpermanganat löst sich in 16 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Die Umsetzung mit oxydablen Verbindungen erfolgt in saurer Lösung nach* $2\ KMnO_4\ (315{,}6) + 3\ H_2SO_4\ (294) = K_2SO_4\ (179) + 2\ MnSO_4\ (301{,}6) + 3\ H_2O\ (54) + 5\ O\ (80)$; *eine Lösung von 3,16 g im Liter entspricht daher 0,8 g wirksamem Sauerstoff. In alkalischer Lösung erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:* $2\ KMnO_4\ (315{,}6) + H_2O\ (18) = 2\ KOH\ (112) + 2\ MnO_2\ (173{,}6) + 3\ O\ (48)$. *Einer Lösung von 3,16 g im Liter entspricht also 0,48 g wirksamer Sauerstoff. Ist neutrale Lösung erforderlich, so kann das durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat erreicht werden. Kaliumpermanganat ist auch in Aceton und in flüssigem Ammoniak löslich. Bei Verwendung von Magnesium- oder Zinkpermanganat, die käuflich sind, bleibt die Lösung ebenfalls immer neutral und enthält keine löslichen anorganischen Salze.*

2. Oxydation einer Seitenkette in Benzolhomologen.

Die Oxydation einer Methylgruppe erfolgt hier leicht durch Kochen mit **verdünnter Salpetersäure** (1 Vol. konz. Säure [sp. G. 1,4] und 2—3 Vol. Wasser); etwaige Nitrosäuren usw. entfernt man durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure.

Salpetersäure bewirkt, falls mehrere Seitenketten vorhanden sind, meist nur die Oxydation eines Alkyls, während Chromsäure auch die übrigen zu oxydieren imstande ist, ebenso wie Permanganat. Vgl. III, 3.

Wirkungswert der Salpetersäure. *100 ccm konzentrierte Salpetersäure (1,4) enthalten 91,4 g* HNO_3, *100 g davon 65,3 g* HNO_3. *100 ccm einer verdünnten Säure, aus 1 Vol. konzentrierter Säure (1,4) und 3 Vol. Wasser, vom spezifischen Gewicht 1,16, enthalten 30,5 g* HNO_3 *und geben 11,5 g Sauerstoff, die Gleichung* $2\ HNO_3\ (126) = 2\ NO + H_2O + 3\ O\ (48)$ *vorausgesetzt; ebenso geben 100 ccm verdünnter Säure, aus 1 Vol. konzentrierter Säure und 3 Vol. Wasser 8,7 g Sauerstoff (= 22,9 g* HNO_3, *spez. Gew. 1,12, 20%ig). 100 g einer 10%igen Säure entsprechen 3,8 g Sauerstoff.*

Von den drei Xylolen werden o- und p-Xylol durch noch etwas verdünntere Säure zu den *Toluylsäuren* oxydiert, während m-Xylol erst durch stärkere Säure (2 Vol. konz. Säure und 3 Vol. Wasser) angreifbar ist, dann aber ebenfalls leicht in *m-Toluylsäure* übergeführt werden kann[5]). Aus

---

[1]) Glücksmann, M. *11*, 248 (1890); *10*, 664 (1889).
[2]) Ertschikowsky, B. *32*, 2079 Anm. (1899).
[3]) Baeyer, B. *29*, 1912 (1896).
[4]) Stoermer und Calov, A. *312*, 332 (1900).
[5]) Reuter, B. *17*, 2028 (1884); Brückner, B. *9*, 405 (1876).

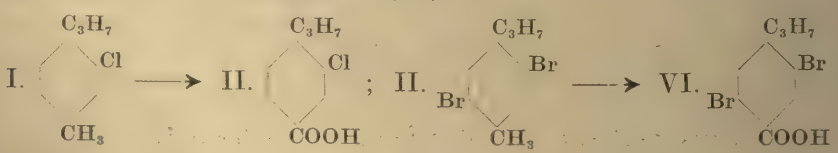
Mesitylen erhält man leicht *Mesitylensäure* $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot COOH$ neben etwas *Methylisopthalsäure*[1]). Isodurol liefert nebeneinander die drei möglichen *Isodurylsäuren*[2]), am sichersten, wenn man den Kohlenwasserstoff (1 g) mit 2,5 ccm Salpetersäure (1,4) und 50 g Wasser 15—20 Stunden im Rohr erst auf 115° und dann 8 Stunden auf 130° erhitzt. Andere Oxydationsmittel, wie verd. Permanganatlösung geben wesentlich zweibasische Säuren[3]).

Die Oxydation halogenhaltiger Seitenketten gelingt zuweilen nur gut durch verdünnte Salpetersäure bei Gegenwart von **Silbernitrat,** welch letzteres das freiwerdende Halogen bindet[4]).

Weniger gut wirkt als Oxydationsmittel **Ferricyankalium,** das die Nitrotoluole ziemlich gut in *Nitrobenzoësäuren* überführt[5]). Das für die Aldehydgewinnung verwandte **Mangandioxydsulfat** (S. 7) liefert beim Erhitzen auf dem Dampfbade aus Toluol nahezu quantitativ *Benzoësäure*[6]).

Bei verschieden langen Seitenketten bleibt bald die eine, bald die andere intakt. Cymol gibt mit verd. Salpetersäure *Toluylsäure*[7]), danach Terephtalsäure, intermediär entsteht *p-Tolylmethylketon*[8]). Durch alkalische Oxydationsmittel, wie **Permanganat,** wird erst die Methylgruppe angegriffen, indem sich die *Oxyisopropyl-benzoësäure* bildet[9]). In derselben Weise wird Cymol beim Durchgang durch den tierischen Organismus oxydiert, nämlich zu *Cuminsäure*[10]), ferner ebenso beim Schütteln mit Natronlauge und Luft[11]). Auch m-Cymol gibt mit 3%iger Permanganatlösung ebenso *m-Oxypropyl-benzoësäure* beim Schütteln in der Kälte; mit verd. Salpetersäure liefert es normal m-Toluylsäure[12]). m- und p-Tertiärbutyltoluol dagegen gehen durch verd. Salpetersäure ausnahmsweise in *t-Butylbenzoësäuren* über[13]).

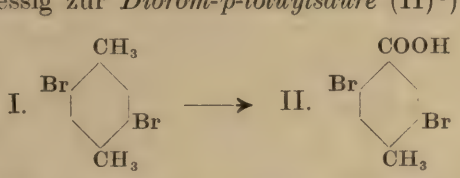
Auch halogenierte Kohlenwasserstoffe werden beim anhaltenden Kochen durch verdünnte Salpetersäure oxydiert; so liefert Brom-o-xylol $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(2)}{C}H_3 \cdot \overset{(4)}{Br}$ *Brom-o-toluylsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(2)}{C}OOH \cdot \overset{(4)}{Br}$[14]). Die Einführung von Halogen an bestimmte Stellen des Benzolkerns kann indessen veranlassen, daß die Oxydation der aliphatischen Seitenkette durch Salpetersäure nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, daß also hier die längere Seitenkette durch die Nachbarschaft des Halogens geschützt wird. So liefert das Chlorcymol (I) aus Thymol 3-*Chlorcuminsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}OOH \cdot \overset{(3)}{Cl} \cdot \overset{(4)}{C_3H_7}$ (II)[15]) und das Dibromcymol (III) wird durch verd. Salpetersäure schon nicht mehr angegriffen, erst **Chromsäure in Eisessig** oxydiert es zur *Dibromcuminsäure* (IV):



[1]) Fittig, A. *141*, 144 (1867). [2]) Jacobsen, B. *15*, 1855 (1882).
[3]) Jannasch und Weiler, B. *27*, 3441 (1894).
[4]) Zincke, A. *400*, 43 (1914). [5]) Noyes, B. *16*, 52 (1883).
[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 175295 (1906).
[7]) Noad, A. *63*, 289 (1847). [8]) Widman und Bladin, B. *19*, 583 (1886).
[9]) Dieselben, B. *19*, 584. [10]) Jacobsen, B. *12*, 1512 (1879).
[11]) Nencki, B. *14*, 1144 (1881). [12]) Wallach, A. *275*, 159 (1893).
[13]) Kelbe und Pfeiffer B. *19*, 1723 (1886).
[14]) Jacobsen, B. *17*, 2375 (1884). [15]) v. Gerichten, B. *11*, 364 (1878).

Stärkere Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure und 1,5 Vol. Wasser) bildet allerdings neben Dibromterephthalsäure auch die Monocarbonsäure[1]). Tetrachlor-m-isocymol wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chromsäuremischung oder Permanganat angegriffen, nur Chromsäure in Eisessig wirkt ein, verbrennt aber vollständig[2]).

Im übrigen werden die homologen Halogenbenzole durch die verschiedenen Oxydationsmittel zu Carbonsäuren oxydiert. o-Chlortoluol liefert beim Kochen mit verd. Permanganatlösung *o-Chlorbenzoësäure*[3]), m- und p-Chlortoluol ebenso wie m- und p-Bromtoluol werden durch **Bichromat und Schwefelsäure** in die zugehörigen *halogenierten Benzoësäuren* übergeführt[4]); doch werden hierdurch die o-Derivate, wie o-Bromtoluol, vollständig verbrannt, gerade so wie die o-Dialkylbenzole. Auch gegenüber der Chromsäure, die sonst leicht zweibasische Säuren bildet, scheint eine Schutzwirkung des Halogens vorhanden zu sein; denn das Chlor-m-xylol $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(3)}{C}H_3 \cdot \overset{(4)}{C}l$ wird durch Chromsäuregemisch nur bis zur *Chlor-m-toluylsäure* oxydiert und das Dibrom-p-xylol $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(4)}{C}H_3 \cdot \overset{(3)}{B}r \cdot \overset{(6)}{B}r$ (I) durch Chromsäure in Eisessig zur *Dibrom-p-toluylsäure* (II)[5])



Über die Herstellung des Chromsäuregemisches vgl. Oxyd. IX, S. 41.

Die Oxydation der Seitenketten findet auch durch **Luftsauerstoff** bei Gegenwart von **Alkalien** unter höheren Drucken statt. Toluol und Äthylbenzol liefern bei 210° noch wenig Benzoësäure, Xylole werden rascher angegriffen und geben *Toluylsäuren* und *Phthalsäuren*. Noch rascher wird Cymol oxydiert; es liefert *Cuminsäure*, *Toluyl-* und *Terephtalsäure*. Die drei Chlortoluole werden bei 260° zu *Chlorbenzoësäuren* oxydiert[6]).

Die Nitrokohlenwasserstoffe werden am besten durch Kochen mit **verdünnter Kaliumpermanganatlösung** (2,5%ig) oxydiert, und zwar nimmt man 2,5 Mol. auf 1 Mol. Nitrotoluol, dessen o- und p-Verbindung so glatt in die entsprechende *Nitrobenzoësäure* übergeht[7]). Vorteilhaft ist auch Chromsäuregemisch, wodurch Nitrotoluol und s-Dinitrotoluol leicht in die nitrierten Benzoësäuren übergeführt werden[8]). Trinitrotoluol wird glatt nur durch Chromsäure und konz. Schwefelsäure bei 40—50° zur *Trinitrobenzoësäure* oxydiert, mit Chromsäure-Eisessig tritt keine Reaktion ein, während Salpeterschwefelsäure erst bei 150—200° einwirkt[9]). Auch durch

---

[1]) Claus und Wimmel B. *13*, 903 (1880).
[2]) Kelbe und Pfeiffer, B. *19*, 1724 (1886).
[3]) Emmerling, B. *8*, 880 (1875).
[4]) Wroblewsky, A. *168*, 200 (1873), Jackson und Rolfe Am. *9*, 84 (1887); Errera G. *17*, 213 (1887). [5]) Jacobsen, B. *18*, 1761 (1885).
[6]) Schrader, C. *1921*, I, 537.
[7]) Widnmann, B. *8*, 392 (1875); Michael, Norton, B. *10*, 580 (1877), Monnet, Reverdin und Nölting, B. *12*, 443 (1879).
[8]) Skraup und Schlosser, M. *2*, 519 (1881); Städel, B. *14*, 902 (1881).
[9]) Grießheim-Elektron, D. R. P. 127325 (1901).

starke Salpetersäure kann die Oxydation bewirkt werden, so ist das o-Chlor-o-Nitrotoluol durch die üblichen Methoden nicht oxydierbar, wohl aber durch 60stündiges Erhitzen mit 3 T. Salpetersäure (1,37 sp. G.)[1]).

o- und p-Nitrotoleol lassen sich elektrochemisch bei höherer Stromdichte und größerer Strommenge in Eisessig-Schwefelsäure teilweise zu den Säuren oxydieren[2]).

Die homologen Amine der Benzolreihe können erst nach Acetylierung usw. oxydiert werden. p-Acettoluidid liefert beim Erhitzen mit ziemlich konz. Permanganatlösung *p-Acetaminobenzoësäure*, eine erhebliche Menge aber wird verbrannt[3]). Während in alkalischer, mineral- und essigsaurer Lösung die Ausbeuten an Acetaminosäure gering sind, sollen sie in neutraler Lösung, die durch Zusatz von Magnesiumsulfat erreicht wird, auf 75—85% steigen.

Darstellung von Acetanthranilsäure und Acetphenylglycin-o-Carbonsäure. 5 T. Acet-o-toluidid, 10,3 T. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 600 T. Wasser bei 75—80° mit 14,6 festem Permanganat behandelt und etwa 1½ Stunden auf 85° erwärmt, liefern nach dem Filtrieren und Ansäuern *Acetanthranilsäure* (B. A. S. F., D. R. P. 94629 [1897]), Acet-o-tolylglycin gibt *Acetphenylglycin-o-carbonsäure*, wenn man ersteres in der zehnfachen Menge Wasser mit der doppelten Menge festen Permanganats bei 80° oxydiert; die nicht acetylierte Säure ist nicht oxydabel (Bayer & Co., D. R. P. 102893 [1899]).

Am Benzolkern haftende Methylgruppen in aromatischen quaternären Ammoniumverbindungen scheinen sich am besten in neutraler Lösung durch Permanganat zu Carboxylgruppen oxydieren zu lassen. Das o-Tolyl-trimethylammoniumsalz geht so im *o-Benzbetain* über[4]):

Ausgezeichnet lassen sich die Nitrosoverbindungen der sekundären Amine in alkalischer Lösung durch Permanganat oxydieren, wonach die Nitrosogruppe, ohne verändert zu sein, abgespalten werden kann. Man oxydiert z. B. Nitrosomethyl-o-toluidin $C_6H_4\langle^{N(NO)CH_3}_{CH_3}$ nach Zusatz von Krystallsoda mit gepulvertem Permanganat, bis die Nitrosoverbindung fast völlig verschwunden ist, filtriert, und erhält durch Fällen mit verdünnter Salzsäure *Nitroso-methyl-anthranilsäure* $C_6H_4\langle^{N(NO)CH_3}_{COOH}$. Ebenso glatt vollzieht sich die Oxydation in der m-Reihe. Die Wiederabspaltung der NO-gruppe kann durch Erhitzen mit Säuren oder durch Einleiten von schwefliger Säure bewirkt werden[5]).

Die Sulfosäuren der Benzolhomologen werden, wie die p-Toluolsulfosäure, am besten durch Bichromat und Schwefelsäure oxydiert zu *Sulfobenzoësäuren*, ebenso auch die Sulfamide; für die o-Reihe empfiehlt sich alkalische Manganat- oder Permanganatlösung, wodurch o-Toluolsulfamid in *Sulfamidbenzoësäure* übergeführt wird. Ebenso leicht ist Toluol-

---

[1]) V. Meyer, B. *28*, 183 (1895).
[2]) Fichter und Bonhôte, H. c. A. *3*, 395 (1920).
[3]) A. W. Hofmann, B. *9*, 1302 (1876).
[4]) Vorländer und Janecke, B. *52*, 311 (1919).
[5]) Vorländer, B. *34*, 1642 (1901); Vorländer und v. Schilling, D. R. P. 121287 (1901).

disulfamid in o-p-Disulfamidbenzoësäure durch Manganat überführbar[1]). Die Nitrotoluolsulfosäure $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(2)}{N}O_2 \cdot \overset{(4)}{S}O_3H$ läßt sich in schwefelsaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat auf dem Wasserbade in die zugehörige *Nitrosulfobenzoësäure* überführen[2]).

Die 1-Methyl-anthrachinone werden gut zu Carbonsäuren oxydiert, wenn man sie in Nitrobenzol löst und in die auf 160—170° erhitzte Lösung **Chlor** einleitet, bis eine Probe nach dem Abtreiben des Lösungsmittels unter Zusatz von Soda eine klare Lösung gibt. Aus dem Reaktionsgemisch krystallisiert der größte Teil der Säure aus[3]).

3. Oxydation mehrerer Seitenketten in Benzolhomologen.

Zwei Alkyle werden leicht durch Chromsäuregemisch bis zum Carboxyl aboxydiert. So gehen m- und p-Xylol leicht in die *Phtalsäuren* über, die auch durch Permanganat erhalten werden können[4]). o-Xylol dagegen wird durch Chromsäure verbrannt, während es beim Schütteln mit einer kochenden Permanganatlösung zu *o-Phtalsäure* oxydiert wird[5]). Die durch Chromsäure nicht weiter oxydierbaren halogenierten Monocarbonsäuren lassen sich durch Permanganat in alkalischer Lösung zu zweibasischen Säuren oxydieren. Dibrom-p-toluylsäure liefert so *Dibromterephtalsäure*[6]). Auch durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 170—200° kann man Seitenketten, besonders auch verzweigte, zu Carboxylen aboxydieren. Die t-Butylbenzoësäuren gehen so in die Phtalsäuren über[7]). Die Dinitroxylole können nur durch Erhitzen mit der 20fachen Menge Salpetersäure (sp. Gew. 1·5) auf 140—170° während 10 Stunden in die *Dinitrophtalsäuren* übergeführt werden[8]).

Das 1,6-Dimethylnaphtalin ließ sich nur mittels einer alkalischen **Ferricyankalium**lösung oder verdünnter Salpetersäure zur Dicarbonsäure oxydieren[9]).

Öfter verläuft die Oxydation leichter und rascher, wenn man die Methylverbindungen erst in den zugehörigen Alkohol oder einen Ester davon verwandelt und diesen dann erst oxydiert. So kann man p-Xylol erst durch Brom in Xylylenbromid und dies durch alkoholisches Kaliumacetat in das Xylylendiacetat verwandeln, das dann durch alkalische 10%ige Permanganatlösung sehr rasch zur *Terephtalsäure* oxydiert wird[10]).

Hochhalogenierte Kohlenwasserstoffe, die wegen der Schutzwirkung der Halogenatome durch die üblichen Oxydationsmittel nicht angegriffen werden, kann man durch die kombinierte Wirkung von Salpetersäure und Permanganat in Säuren überführen. Tetrabrom-p-xylol (3 g) werden mit 2 g Permanganat und 30 ccm Salpetersäure

---

[1]) Fahlberg und List, B. *21*, 243 (1888). [2]) Beck, D. R. P. 80165 (1895).
[3]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 259365 (1913).
[4]) Claus und Burstert, B. *19*, 3084 (1886).
[5]) Claus und Pieszeck, B. *19*, 3083 (1886).
[6]) Schultz, B. *18*, 1762 (1885).
[7]) Kelbe und Pfeiffer, B. *19*, 1723 (1886).
[8]) Häussermann und Martz, B. *26*, 2982 (1893).
[9]) Weißgerber und Kruber, B. *52*, 352 (1919).
[10]) Baeyer, A. *245*, 139 (1888).

(1,15—1,20) 6—8 Stunden auf genau 180° erhitzt, wonach die *Tetrabromterephtalsäure* direkt in Nadeln auskrystallisiert. Ebenso lassen sich Tetrachlor-p-xylol und -m-xylol oxydieren[1]).

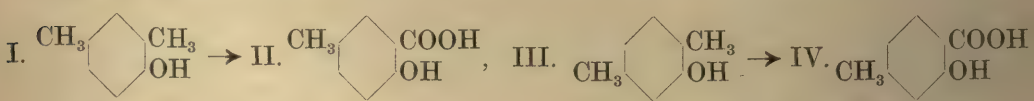
Bei den höheren Kohlenwasserstoffen wird schließlich, durch alkalisches Permanganat die Oxydation aller Seitenketten bewirkt ev. unter Zusatz von Magnesiumsulfat. Penta- und Hexamethylbenzol liefern *Benzolpenta-* und *-hexacarbonsäure*[2])[4]).

Bei den höher methylierten Benzoësäuren erfolgt die Oxydation leicht und rasch ebenfalls durch alkalisches Permanganat. So liefert die Durylsäure sehr gut die *Pyromellithsäure*[3]):

Auch **Calciumpermanganat** kann in einzelnen Fällen mit Vorteil verwendet werden. So geht m-Acetxylid mit guter Ausbeute in der Siedehitze in 4-*Acetamino-isophtalsäure* über, ebenso Diacetamino-toluol in *Diacetamino-benzol-*1-*carbonsäure*[4]). 4-Nitro-m-xylol liefert ebenso 4-*Nitroisophtalsäure* ($^2/_3$) neben *p-Nitro-m-methylbenzoësäure* ($^1/_3$)[5]).

4. Oxydation von Methylgruppen in Phenolen.

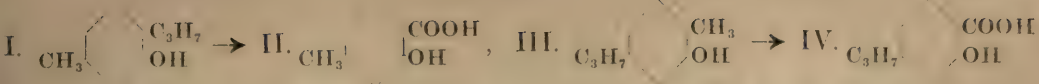
Eine direkte Oxydation der homologen Phenole zu Oxysäuren ist ohne Zertrümmerung des Benzolkerns meist nicht möglich. Nur durch **Schmelzen mit Kali** gelingt eine direkte Überführung z.B. der Kresole in *Oxybenzoësäuren*, wobei indessen die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen[6]). Dagegen ist die Methode für Konstitutionsbestimmungen von großem Werte. Man erhitzt mit der 3—4fachen Menge Kalihydrat etwas über die zur Darstellung des Phenols aus der Sulfosäure erforderliche Temperatur hinaus, auf etwa 200—250°, bis die Masse des zuerst abgeschiedenen Phenolalkalis sich stark verringert, was öfters erst nach 2—3 Stunden eintritt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, extrahiert mit Äther und schüttelt mit Soda die Säure aus. As. m-Xylenol (I) gibt in reichlicher Menge einheitliche *p-Homosalicylsäure* (II) neben etwas *Oxyisophtalsäure*, p-Xylenol (III) einheitliche *m-Homosalicylsäure* (IV) neben *Oxyterephtalsäure*[7]).



Mesitylensulfosäure liefert *Oxymesitylensäure* $C_6H_2{}^{(1)}CH_3 \cdot {}^{(3)}CH_3 \cdot {}^{(5)}COOH \cdot {}^{(4)}OH$, Thymol (I) ebenso in reichlicher Menge *m-Homosalicylsäure* (II), Carvacrol (III) *o-Oxycuminsäure* (IV)[8]).

---

[1]) Rupp, B. *29*, 1625 (1896).
[2]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] *1*, 473 (1884).
[3]) Mills, Soc. *101*, 2191 (1912).
[4]) Ullmann und Uzbachian, B. *36*, 1797 (1903).
[5]) Axer, M. *41*, 153 (1920). [6]) Barth, A. *154*, 360 (1870).
[7]) Jacobsen, Ber. *11*, 376, 570 (1878).
[8]) Jacobsen, Ber. *11*, 1058, 2052 (1878).



Es ergibt sich also als Regel bei der Kalischmelze, daß die dem Hydroxyl zunächst befindliche Seitenkette zuerst in Carboxyl übergeht, während nach Barth (B. 11, 1572 [1878]) sich aus Thymol *Thymooxycuminsäure* bilden soll $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{COOH} \cdot \overset{(4)}{C_3H_7} \cdot \overset{(3)}{OH}$.

Durch Zusatz von gewissen Oxyden wie Braunstein, Kupferoxyd, Eisenoxyd zu der Schmelze sollen sich die Ausbeuten noch erheblich verbessern lassen. So gibt o-Kresol durch Zusatz von Kupferoxyd die entsprechende Menge *Salicylsäure*, p-Kresol *p-Oxybenzoësäure*[1]).

Die Äther und Ester der Phenole lassen sich dagegen direkt wie die Benzolhomologen durch Permanganat zu den entsprechenden Benzoësäuren oxydieren, so m-Kresolmethyläther zu *m-Methoxybenzoësäure*[2]). p-Kresolschwefelsäure liefert direkt reine *p-Oxybenzoësäure* in theoretischer Ausbeute[3]). Wenn man also die Hydroxylgruppe durch Verestern schützt, am besten mit Kaliumpyrosulfat, so kann man eine direkte Oxydation herbeiführen.

5. Oxydation von Methylgruppen in heterocyclischen Verbindungen.

Die Oxydation der Pyridinhomologen zu Carbonsäuren erfolgt am besten durch Kochen mit **Permanganat.** Auf 50 g α-Picolin verwendet man 180 g Kaliumpermanganat in 4½ l siedendem Wasser; das Filtrat von dem mehrfach ausgekochten Braunstein engt man auf 50 ccm ein, neutralisiert genau mit Schwefelsäure, filtriert vom Kaliumsulfat ab und dunstet zum Sirup ein. Die beim Abkühlen sich ausscheidende Krystallmasse zieht man wiederholt mit absolutem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung, aus der picolinsaures Kalium mit etwas Kaliumcarbonat ausfällt. Man löst in Wasser von 70° und fällt durch eine konzentrierte Kupferacetatlösung *picolinsaures Kupfer*, das durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zerlegt wird[4]). Aus dem Filtrat vom picolinsauren Kupfer fällt beim Kochen mit etwas Essigsäure und Kupferacetat *nicotinsaures* Kupfer. Vereinfacht wird die Methode, wenn man aus der vom Braunstein abfiltrierten, stark eingeengten Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch eine konzentrierte Kupfersulfatlösung direkt das picolinsaure Kupfer $C_5H_4N \cdot CH_3 \rightarrow C_5H_4N \cdot COOH$ ausfällt[5]).

Die Dicarbonsäuren gewinnt man ebenso nach der obigen Weidelschen Methode[6]).

Die Alkylchinoline $C_9H_6N(Alk)$ werden nur glatt durch **Chromsäure** in schwefelsaurer Lösung zu Chinolincarbonsäuren oxydiert; durch Permanganat wird meist der Benzolring aboxydiert, so daß Pyridincarbonsäuren entstehen[7]).

---

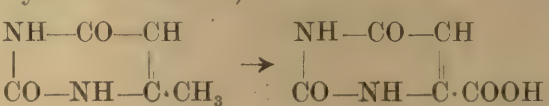
[1]) Friedländer und Löw-Beer, D. R. P. 170230 (1906).
[2]) Oppenheim und Pfaff, B. *8*, 887 (1875).
[3]) Königs und Heymann, B. *19*, 704 (1886).
[4]) Weidel, B. *12*, 1992 (1879); H. Meyer, M. *23*, 438 Anm. (1902).
[5]) Camps, Ar. *240*, 345 (1902). [6]) Weidel und Herzig, M. *1*, 4 (1880).
[7]) v. Miller und Döbner, B. *16*, 2472 (1883).

Darstellung von Chinaldinsäure. 10 g Chinaldin, $C_9H_6N(CH_3)$ in Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, werden mit der doppelten bis dreifachen Menge Chromtrioxyd und der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure sowie der zehnfachen Menge Wasser im Wasserbade erhitzt, bis die Lösung (nach 4—5 Tagen) rein grün ist. Man fällt das Chrom durch Ammoniak und aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch Barythydrat, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure. Die eingedampfte Lösung des Baryumsalzes zerlegt man durch Schwefelsäure und gewinnt nach dem weiteren Einengen des Filtrats die *Chinaldinsäure* $C_9H_6N \cdot COOH$ (2,5 g). 3 g β-Methylchinolin liefern 1 g *β-Chinolincarbonsäure*[1]).

Von zwei Methylen im Pyridinring wird das in γ-Stellung zuerst angegriffen, dann das in α-, zuletzt das in β-Stellung. Von zwei Methylen in verschiedenen Ringen wird das Bz-Methyl immer zuerst, das Py-Methyl erst dann oxydiert[2]). Weitere Gesetzmäßigkeiten bei Anwesenheit längerer Ketten s. ebenda. Für Dimethylchinoline verwendet man die auf ein Methyl berechnete Menge Chromsäure[3]).

Die alkalierten Uracile scheinen nur durch **Ferricyankalium** zu *Uracilcarbonsäuren* oxydiert zu werden. 4-Methyluracil liefert so die *Uracil-4-carbonsäure*, während rauchende Salpetersäure nur unter gleichzeitiger Nitrierung die Oxydation bewirkt[4]).

$$\begin{array}{l} NH—CO—CH \\ | \qquad\quad \| \\ CO—NH—C\cdot CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} NH—CO—CH \\ | \qquad\quad \| \\ CO—NH—C\cdot COOH \end{array}$$



(Löslichkeit und Wirkungswert des Ferricyankaliums vgl. Gr. IX, 2.)

Die verschiedenen Phenylmethylpyrazole $C_3H_2N_2(C_6H_5)CH_3$ werden am besten durch alkalisches Permanganat zu Pyrazolcarbonsäuren $C_3H_2N_2(C_6H_5) \cdot COOH$ oxydiert. So liefert 1-Phenyl-3-Methylpyrazol die *1-Phenylpyrazol-3-carbonsäure*[5]). Die Tolylmethylchlorpyrazole werden nur durch Chromsäuremischung angegriffen; von den vorhandenen beiden Methylen wird nur das des Benzolkerns oxydiert, so daß (bei einem großen Überschuß von Chromsäure) *1-Carbonsäurephenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* entsteht[6]). Die Oxydation des 1-Phenyl-3-4-dimethylchlorpyrazols durch Chromsäure in Schwefelsäurelösung ergibt die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-carbonsäure*[7]).

Bei den gegen Oxydationsmittel sehr beständigen Triazolringen können Methylgruppen ebenfalls durch alkalisches Permanganat zu Carboxylen aboxydiert werden. Methyl-n-phenylosotriazol $C_6H_5N\begin{cases} N:CH \\ N:C\cdot CH_3 \end{cases}$ liefert *n-Phenylosotriazolcarbonsäure* $C_6H_5N\begin{cases} N:CH \\ N:C\cdot COOH \end{cases}$[8]). Bei den alkylierten Chinazolinen $C_6H_4\begin{cases} CH:N \\ N:C\,(Alk) \end{cases}$ gelingt die Oxydation einigermaßen gut nur durch Chromsäuregemisch[9]). Im Dimethylfurazan

[1]) v. Miller und Döbner, B. *18*, 1644 (1885).
[2]) v. Miller, B. *23*, 2254 (1890). [3]) Rohde, *22*, 267 (1889).
[4]) Behrend und Struve, A. *378*, 153 (1910).
[5]) Claisen und Roosen, A. *278*, 277 (1894).
[6]) Michaelis und Sudendorf, B. *33*, 2618 (1900).
[7]) Michaelis, Voß und Greiß, B. *34*, 1303 (1901).
[8]) v. Pechmann, B. *21*, 2761 (1888).
[9]) Bischler und Barad, B. *25*, 3092 (1892).

$\begin{matrix} CH_3 \cdot C : N \\ | \\ CH_3 \cdot C : N \end{matrix}$ O können beide Methyle nacheinander in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat oxydiert werden[1]). In schwefelhaltigen Ringen, wie dem β-Thiotolen $CH_3 \cdot C_4H_3S$, gelingt die Oxydation wiederum durch Alkali und Permanganat[2]).

6. Oxydation von am Stickstoff haftenden Methylgruppen.

Die am Stickstoff haftenden Methylgruppen können in gewissen Fällen durch **schmelzendes Kali** wegoxydiert werden. So gehen die Nitrosoverbindungen der alkylierten aromatischen Amine in *Isodiazosalze* über[3]):

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} NO \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} NO \\ H \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot N = N \cdot OK$$

In anderen Fällen gelingt die Oxydation mit **Permanganat** in alkalischer Lösung, so beim Tropin, das in *Tropigenin* übergeht[4]),

$$>N \cdot CH_3 \rightarrow >NH$$

unter bestimmten Bedingungen auch durch **Chromsäure** (vgl. IX, 2, S. 44) oder durch **Baryumpermanganat,** wenn man dies gemäß der für die Oxydation des Scopolins zu *Norscopolin* gültigen Gleichung

$$C_7H_{10}O_2(N \cdot CH_3) + O = C_7H_{10}O_2(NH) + CH_2O$$

in einer Menge anwendet, daß das abzuoxydierende Methyl gerade in Formaldehyd übergehen kann. So vollzieht sich die Oxydation glatt, während ein Überschuß des Oxydationsmittel die Ausbeute stark herabsetzt[5]).

Andrerseits wird Nitrosomethyltoluidin durch Permanganat nur zu *Nitrosomethylanthranilsäure* oxydiert. Vgl. Gr. III, 2, S. 14.

Durch die Einwirkung von **unterchloriger Säure** kann Tropidin in *Nortropidin* und Tropan in *Nortropan* übergeführt werden, also dieselbe Umwandlung erleiden, wenn die entstehenden chlorhaltigen Zwischenprodukte mit beliebigen Reduktionsmitteln behandelt werden[6]):

$$>N \cdot CH_3 \rightarrow >NCl \rightarrow >NH.$$

Eine indirekte, oft sehr brauchbare Methode der Aboxydation von am Stickstoff haftendem Methyl besteht in der Vereinigung von N-Methylverbindungen mit Azodicarbonsäureester und nachfolgendem Erwärmen der Additionsprodukte mit verdünnten Säuren, wobei der Azokörper in Hydrazoester übergeht und das Methyl als Formaldehyd abgespalten wird, z. B.

$$COOR \cdot N : N \cdot COOR + CH_3 \cdot NH \cdot CH_3 = COOR \cdot \begin{matrix} N \cdot NH \cdot COOR \\ | \\ CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2O} COOR \cdot NH \cdot NH \cdot COOR + CH_2O + NH_2 \cdot CH_3.$$

---

[1]) Wolff, B. *28*, 69 (1895). [2]) Damsky, B. *19*, 3284 (1886).
[3]) Bamberger, B. *27*, 1179 (1894).
[4]) Merling, A. *216*, 340 (1882); Willstätter, B. *29*, 1579 (1896).
[5]) Heß, Merck und Uibrig, B. *48*, 1890 (1915).
[6]) Willstätter und Iglauer, B. *33*, 1636 (1900).

So geht N-Methylpiperidin in *Piperidin* über, Codein in *N-Demethylocodein*[1]), N-Methyl-isopelletierin in *Isopelletierin*[2]).

7. Oxydation von Methylgruppen in phosphorhaltigen Verbindungen.

Vgl. Näheres in der Gruppe XXV: Oxydation von Phosphor-, Arsen- usw.-verbindungen.

IV. $CH_2OH \longrightarrow CHO$.

Die Gruppe umfaßt folgende Untergruppen:

1. Oxydation einwertiger Alkohole und Alkoholderivate (Halogenwasserstoffester (S. 20).
2. Oxydation primärer Amine mit der Gruppe CH_2NH_2 zu Aldehyden (S. 23).
3. Oxydation der Gruppe $-CH_2 \cdot NH-$ zu $-CH:NH-$ (S. 24).
4. Oxydation der primären Carbinolgruppe in mehrwertigen Alkoholen (S. 25).
5. Oxydation von Ketonalkoholen und Aminoketonen (S. 25).

1. Oxydation einwertiger Alkohole.

Die Oxydation einwertiger primärer Alkohole zu Aldehyden gelingt nach verschiedenen Methoden, am besten mit Hilfe von **Bichromat und Schwefelsäure.**

Darstellung von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd. Die älteste Methode dürfte die durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure sein. Beim Erhitzen von 4 T. Alkohol (von 80%) mit 6 T. Braunstein, 6 T. Schwefelsäure und 4 T. Wasser entsteht so *Acetaldehyd*[3]). Besser gelingt das durch die noch heute übliche, auch auf die aromatische Reihe übertragbare Methode von Städeler durch Destillieren eines Gemisches von 100 T. Alkohol, 135 T. konz. Schwefelsäure, 300 T. Wasser und 100 T. Kaliumbichromat, wobei der Aldehyd übergeht, der über die Ammoniakverbindung gereinigt wird[4]). Auch die höheren Aldehyde gewinnt man so leicht, da die Chromsäure, meist nur bis zur Aldehydgruppe, nicht weiter oxydiert. In 200 g auf 90° erwärmten Isobutylalkohol gibt man tropfenweise ein Gemisch von 135 g Kaliumdichromat, 450 T. Wasser und 180 T. Schwefelsäure und leitet gleichzeitig Kohlensäure hindurch; der *Isobutyraldehyd* destilliert sofort ab[5]). Sollte die Oxydation doch zu weit gehen, so empfiehlt es sich, eine wäßrige Chromsäurelösung anzuwenden[6]).

Will man einer Weiteroxydation des gebildeten Aldehyds vorbeugen, so empfiehlt sich **Manganisulfat** als Oxydationsmittel[7]). Vgl. Gr. II. S. 12.

Ungesättigte Alkohole geben nur in mäßiger Ausbeute Aldehyde. Aus Allylalkohol erhält man so neben *Acroleïn* Ameisensäure[8]). Andere Oxydationsmittel liefern gar kein Acroleïn oder sehr wenig davon neben Ameisensäure, Oxalsäure, Glycerin. Der Zimmtalkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$ geht sehr leicht durch **Platinmohr bei Luftzutritt** in flachen Gefäßen in *Zimtaldehyd* über, der als Bisulfitverbindung isolierbar ist[9]).

---

[1]) Diels und Paquin, B. *46*, 2008 (1913); Diels und Fischer, B. *47*, 2043 (1914).
[2]) Heß, B. *52*, 1000 (1919).
[3]) Liebig, A. *14*, 133 (1835).
[4]) Staedeler, J. *1859*, 329.
[5]) Fossek, M. *2*, 614 (1881).
[6]) Pfeiffer, B. *5*, 699 (1872).
[7]) Lang, D. R. P. 166357 (1906).
[8]) Tollens und Rinne, A. *159*, 110 (1871).
[9]) Strecker, A. *93*, 370 (1855).

Unter Umständen wirkt also der Luftsauerstoff oxydierend bei Gegenwart von **Kontaktsubstanzen,** besonders bei der flammenlosen Verbrennung, ein Verfahren, das für die Darstellung des *Formaldehyds* HCOH technische Bedeutung hat. Auch hierfür wurde zuerst Platin, schwach glühend, als Kontaktsubstanz verwandt[1]). Seit Loew benutzt man Kupfer[2]), das auch in der Technik neben porösen Substanzen, wie Graphit, Kohle usw. angewendet wird. Neuerdings wird feinverteiltes Silber in Form von Silberasbest verwandt, das sich von allen Kontaktsubstanzen am besten zu bewähren scheint. So wird z. B. Isoamylalkohol bei 340° gut zu *Isovaleraldehyd* oxydiert, sec. Alkohole liefern ebenso Ketone[3]). Höher molekulare Alkohole werden im Vakuum bei 20—40 mm Druck bei 230—300° mit 80—90% der berechneten Menge reinen Sauerstoffs ebenso glatt oxydiert. Benzylalkohol und Zimtalkohol liefern 80—90% der zugehörigen Aldehyde, Geraniol gibt glatt Citral[4]). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren, die mit Metallspänen oder auch Metalloxyden beschickt sind, findet durch pyrogenetische Zersetzung, die einer Oxydation gleichkommt, ebenfalls Bildung von Aldehyden statt, und zwar oft mit so guter Ausbeute, daß sich das Verfahren zur Darstellung lohnt. Absoluter Äthylalkohol liefert so beim Durchleiten durch ein mit Messingdrehspänen gefülltes auf 650° erhitztes Glasrohr beträchtliche Mengen von *Acetaldehyd*, nur ein geringer Teil zerfällt in Äthylen und Wasser, bzw. Methan und Kohlenoxyd. Von 146 g Isobutylalkohol werden ebenso bei 660—680° 88 g zersetzt, die 67 g reinen *Isobutyraldehyd* liefern. Benzylalkohol liefert *Benzaldehyd* neben etwas Benzol[5]). Bei viel niedrigerer Temperatur (200—330°) findet diese Wasserstoffentziehung durch frisch reduzierte fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kupfer usw. statt. Da Nickel wegen der sekundären Spaltung in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zu energisch wirkt (schon bei 178°), so ist **Kupfer** vorzuziehen. Äthylalkohol liefert glatt *Acetaldehyd* neben etwas Acetal, aber gar kein Äthylen und Wasser. Ebenso werden Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol gespalten und gehen glatt in Aldehyde über. Mit höherem Molekulargewicht steigt die Zersetzlichkeit der Aldehyde in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. Allylalkohol liefert zwischen 180 und 300° neben wenig *Acrolein* über 50% *Propionaldehyd* $CH_2 : CH \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Benzylalkohol bei 300° *Benzaldehyd*, bei höherer Temperatur treten Nebenreaktionen ein[6]). Bei noch niedrigerer Temperatur läßt sich die Oxydation katalytisch herbeiführen, wenn dem Kupfer eine gewisse Menge von Chinolin zugesetzt wird und gleichzeitig Nitrokörper zugegen sind, von denen sich m-Dinitrobenzol am wirksamsten erwiesen hat. Die Reaktion vollzieht sich am günstigsten in Cumollösung (bei 165°), wobei die Ausbeute z. B. an Benzaldehyd auf 86% steigt. An Stelle von reinem Sauerstoff kann Luft benutzt werden[7]).

[1]) A. W. Hofmann, A. *145*, 357 (1868); Tollens, B. *15*, 1629 (1882); *16*, 917 (1883); *19*, 2133 (1886). [2]) Loew, J. pr., *33*, 321 (1886); Ber. *20*, 144 (1887). [3]) Sendereus, A. ch. [9] *13*, 266 (1920); Moureu und Mignonac, C. r. *170*, 258 (1920). [4]) Moureu und Mignonac, C. r. *171*, 652 (1920). [5]) Ipatiew, B. *34*, 3586 (1901); *35*, 1053, 1055 (1902). [6]) Sabatier und Senderens, C. r. *136*, 738, 921, 983 (1903); Armstrong und Hilditch, Pr. R. S. Serie A. *97*, 259 (1920); Weizmann und Garrard, Soc. *117*, 324 (1920). [7]) Rosenmund und Zetzsche, B. *54*, 1092 (1921).

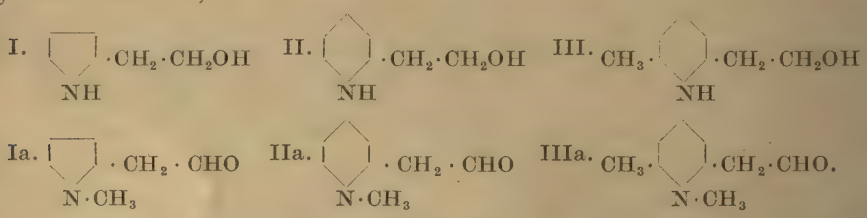
Analog verläuft die katalytische Zersetzung primärer Alkohole durch erhitzte Metalloxyde und glühende Kohle[1]).

Es mag erwähnt sein, daß primäre und auch sekundäre Alkohole durch gewisse Ketone wie Benzophenon und besonders durch **Chinon** bei der **Bestrahlung durch Sonnenlicht** glatt zu *Aldehyden* oxydiert werden, wenn dies auch als praktische Methode kaum von Bedeutung sein dürfte. Auch bei mehrwertigen Alkoholen findet die Oxydation statt, so daß z. B. Mannit mit ziemlich guter Ausbeute in *Mannose* übergeht, wobei das Chinon zu Chinhydron reduziert wird[2]).

Eine eigenartige und glatt verlaufende Oxydation erleiden die primären Alkohole basischer Natur durch die Einwirkung von **Formaldehyd** bei Gegenwart von Salzsäure, wobei sie in Aminoaldehyde übergehen. Voraussetzung ist, daß es sich dabei nicht um tertiäre, sondern um sekundäre (oder primäre) Basen handelt, welche bei diesem Verfahren gleichzeitig am Stickstoff methyliert werden.

Der Mechanismus der Reaktion ist offenbar der gleiche, wie bei der Methylierung des Ammoniaks durch Formaldehyd[3]), bei der der abgegebene Sauerstoff zur Oxydation des Formaldehyds verbraucht wird. Er wird im angegebenen Falle zur Oxydation der innerhalb der Molekel vorhandenen Carbinolgruppe verwandt, die übrigens auch eine sekundäre sein kann. Vgl. Oxyd. Gruppe IX, 2.

So gehen die Pyrrolidyl-, Piperidyl- und Picolidylalkine (I, II, III) in die entsprechenden N-methylierten Aldehyde über[4]) (Ia, IIa, IIIa): Vgl. auch Gr. IX, 2.



Offenbar auf demselben Prinzip beruht die Oxydation der Halogenwasserstoffester der Alkohole zu Aldehyden durch Erhitzen mit **Hexamethylentetramin,** das dabei wohl in Ammoniak und Formaldehyd zerfällt. Die Ausbeute an Aldehyden ist oft sehr gut; Jodäthyl liefert *Acetaldehyd*, Amyljodid *Valeraldehyd*, Allyljodid *Acrolein*, Benzylchlorid *Benzaldehyd*, die Xylylbromide *Toluylaldehyde*, α-Chloräthylbenzol *Acetophenon*[5]).

Darstellung von Toluylaldehyd. 18.8 Teile Xylylbromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ werden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 14 T. Tetramin in verdünntem Alkohol gekocht und nach dem Absieden des Alkohols der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Die Abscheidung des *Toluylaldehyds* erfolgt durch Bisulfit. Ausbeute 8—9 Teile.

Aromatische Alkohole können nach denselben Methoden zu Aldehyden oxydiert werden, wie die aliphatischen. In vielen Fällen geht man aber von den bequemer zugänglichen Halogenverbindungen Ar. CH_2Cl aus, die beim

---

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. *146*, 1376 (1908); Lemoine, C. r. *146*, 1360 (1908).
[2]) Ciamician und Silber, B. *33*, 2911 (1900); B. *34*, 1530 (1901).
[3]) Eschweiler, B. *38*, 880 (1905).
[4]) Heß, Merck und Uibrig, B. *48*, 1886 (1915).
[5]) Fabriques de produits de Chimie organique de Laire, D. R. P. 268786 (1914).

Kochen mit **wäßriger Blei- oder Kupfernitralösung zu Aldehyden oxydiert werden.** Hierbei findet zunächst Verseifung und dann die Oxydation des gebildeten Alkohols durch die Nitratlösung statt. Benzylchlorid liefert so in leidlicher Ausbeute *Benzaldehyd*, p-Xylylenchlorid $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ beim Kochen mit 1 Teil Bleinitrat und 20 Teilen Wasser den *Terephtaldialdehyd* $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, der nach dem Ausfällen des Bleies durch Natriumsulfat aus dem siedend heißen Filtrat auskrystallisiert[1]).

Auch durch Erhitzen mit **Braunstein** und **Schwefelsäure** oder **Bleisuperoxyd** lassen sich Alkohole oder Alkoholderivade zu Aldehyden oxydieren. So gibt Narcotin (oder das beim Abbau entstehende Meconin) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht *Opiansäure*, die aus dem Filtrat sich krystallisiert ausscheidet[2]).

$$\underset{\text{Meconin}}{(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO\\ CH_2\end{matrix}\!>\!O} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\ CHO\end{matrix}}$$

o-Nitrobenzylacetat liefert mit **feuchtem Bleisuperoxyd** erhitzt *o-Nitrobenzaldehyd* neben Nitrobenzoësäure (D. R. P. 48722). Auch Mangandioxydsulfat oxydiert Alkohole ebenso wie die Methylverbindungen. (Vgl. $CH_3 \rightarrow CHO$.)

Die aromatischen Alkohole lassen sich folgendermaßen fast quantitativ in Aldehyde umwandeln. Man löst den Alkohol (Benzylalkohol, o- oder p-Nitrobenzylalkohol) in Chloroform, gibt reines flüssiges **Stickstofftetroxyd** hinzu und läßt einige Tage stehen. Man erhält bei diesem Verfahren, bei dem offenbar stickstoffhaltige Zwischenprodukte entstehen, nahezu theoretische Ausbeuten, z. B. an *o-* oder *p-Nitrobenzaldehyd*[3]).

2. Oxydation primärer Amine mit der Gruppe CH_2NH_2 zu Aldehyden.

Leitet man **Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver** unter Vermeidung von Erwärmung in die wäßrige Lösung eines Amins, z. B. Äthylamin ein, so wird er reichlich absorbiert und die tief blau gefärbte Lösung liefert nach dem Ansäuern bei der Destillation reichliche Mengen von *Acetaldehyd*: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + O_2 + Cu = CH_3 \cdot CHO + NH_3 + CuO$. Methylamin ergibt *Formaldehyd*, Glykokoll *Glyoxylsäure*[4]).

Behandelt man Aethylamin mit Jod und Alkali, so entsteht, offenbar unter intermediärer Bildung von *Acetaldehyd*, neben schmierigen Substanzen *Jodoform*[5]).

Die gleiche Oxydation von Aminen gelingt auch mit **Wasserstoffsuperoxyd** und **Ferrosulfat**[6]).

3. Oxydation der Gruppe $-CH_2 \cdot NH-$ zu $-CH:N-$ in offener Kette.

Dieser zuerst in den Höchster Farbwerken beobachtete Oxydationsvorgang, dessen Endprodukte leicht beim Kochen mit Säuren Aldehyde

---

[1]) Grimaux und Lauth, Bl. [2] *7*, 106 (1867); Grimaux, J. *1876*, 490.
[2]) Wöhler, A. *50*, 2 (1844); Wegscheider, M. *3*, 350 (1882).
[3]) Cohen und Calvert, Soc. *71*, 1050 (1897); Cohen und Harrison, Soc. *71*, 1057 (1897). [4]) Traube und Schönewald, B. *39*, 178 (1906).
[5]) Raschig, A. *230*, 224 (1885).
[6]) Suto, Bi. Z. *71*, 169 (1915); C. *1915*, II, 879.

liefern, ist beim Benzylanilin und allen seinen Homologen und Substitutionsprodukten ausführbar. Diese Benzylaniline entstehen leicht durch Verknüpfung von Benzylchloriden mit arom. Aminen und können entweder durch Bichromat und Salzsäure oder besser durch Permanganat in die Benzylidenverbindungen übergeführt werden. Da die organischen Verbindungen von Permanganat direkt kaum angegriffen werden, so ist Aceton als Lösungsmittel mit Erfolg zuerst hier verwandt worden. Benzylanilin, o-Nitrobenzylanilin, Benzyl-p-toluidin usw. sind so durch Bichromat oxydierbar.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + O = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Benzylanilin — Benzylidenanilin

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. 23 T. o-Nitrobenzylanilin werden in Aceton gelöst, dazu läßt man unter raschem Rühren bei 10° eine kalt gesättigte Lösung von 12,5 T. Permanganat langsam zufließen. Man filtriert dann, destilliert das Aceton ab und zerlegt das *o-Nitrobenzalanilin* durch 15 T. Salzsäure, wobei sofort *o-Nitrobenzaldehyd* auskrystallisiert. Noch besser werden die Ausbeuten, wenn man nicht Anilin sondern Sulfanilsäure als Komponente zur Gewinnung der Benzylverbindung benutzt[1]).

Soll gleichzeitig die Nitrogruppe reduziert werden, so gelingt das durch die Einwirkung von **Schwefelnatrium unter Zusatz von Schwefel**[2]).

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + Na_2S$$
$$= Na_2SO_4 + 2\,NH_2 \cdot C_6H_4CH : N \cdot C_6H_1 \cdot SO_3H.$$

Auch in der Seitenkette substituierte Benzylverbindungen lassen sich nach dem gleichen Verfahren oxydieren, so das Phenyl-anilidoessigsäurenitril zum *Anil des Benzoylcyanids*:

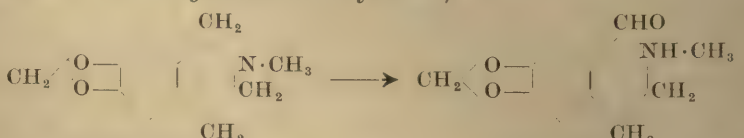
$$C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5C(CN) : NC_6H_5.$$

Darstellung des Anils des Benzoylcyanids. Man löst das Nitril in Aceton und tropft eine 1prozentige Permanganatlösung in Aceton, worin das Salz löslich ist, in die siedende Lösung, bis dauernde Rötung eintritt. Der Acetonrückstand liefert das reine Nitril[3]).

Auch wenn eine zweite Amidogruppe am Stickstoff haftet, findet Oxydation statt. Benzylhydrazin läßt sich in salzsaurer Lösung durch eine 10%ige Lösung von **Eisenchlorid** zum *Benzalhydrazon* oxydieren[4]):

$$C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2.$$

Dieselbe Kohlenstoff-Stickstoffbindung findet sich im Hydrohydrastinin, dessen Stickstoffatom aber tertiär ist. Hier tritt Sprengung und gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff ein, wenn man es mit Bichromat und Schwefelsäure zum *Hydrastinin* oxydiert[5]).



Hydrohydrastinin — Hydrastinin

Über die Oxydation der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in ringförmig geschlossenen Verbindungen, vgl. Gruppe XIII (S. 80, 81, 83).

[1]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 91503 (1896), 92684 (1897), 93539 (1897).
[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 99542 (1898).
[3]) Sachs, B. *34*, 501 (1901). [4]) Wohl und Österlin, B. *33*, 2740 (1900).
[5]) Freund, B. *20*, 2403 (1887).

4. Oxydation der primären Carbinolgruppe in mehrwertigen Alkoholen.

Der Übergang der Pentite, Hexite usw. in Pentosen, Hexosen usw. läßt sich in verschiedener Weise bewerkstelligen. Die Oxydation gelingt entweder durch Kochen mit **verd. Salpetersäure,** durch Behandeln mit **Brom und Soda, oder Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd.** Durch Bleisuperoxyd und Salzsäure scheinen dagegen nicht Aldosen sondern Ketosen zu entstehen (vgl. CHOH → CO).

Darstellung von Mannose aus Mannit. Man erhitzt 3 kg Mannit mit 20 l Wasser und 10 l Salpetersäure (sp. G. 1,41) auf 40—45°. Nach 4—5 Stunden tritt Reaktion ein; man prüft nun alle 20 Minuten eine neutralisierte Probe mit essigsaurem Phenylhydrazin und unterbricht, sowie das schwer lösliche Hydrazon sich abscheidet (nach 5—6 Stunden). Man kühlt mit Eis auf 25° ab, macht mit krystallisierter Soda eben alkalisch und säuert mit Essigsäure an. Dann fällt man mit 1 kg Phenylhydrazin, das in verdünnter Essigsäure gelöst ist, und krystallisiert das Hydrazon aus Wasser ein. Ausbeute 10% des angewandten Mannits. Das Hydrazon liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure *Mannose*[1]).

Darstellung von i-Ribose aus Adonit. Man versetzt eine eisgekühlte Lösung von 1 T. Adonit und 2,5 T. krystallisierter Soda in 6 T. Wasser mit 1 T. Brom, schüttelt um und läßt bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden stehen. Die Lösung enthält dann reichliche Mengen von *i-Ribose*, die, da ihre Isolierung Schwierigkeiten macht, durch Kochen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in das bald krystall. erstarrende Osazon übergeführt wird. Letzteres ist identisch mit dem racem. Arabinosazon[2]).

Ob Dulcit durch Brom und Soda in *i-Galactose* überführbar ist, ist zweifelhaft, da Fischer und Tafel[3]) den so entstehenden Zucker nicht als solchen, sondern nur in Form des Osazons isoliert haben. Mit Bleisuperoxyd und Salzsäure scheint aus Dulcit eine Ketose zu entstehen[4]), vgl. auch CHOH → CO.

Leicht kann man aber Dulcit oxydieren und in *i-Galactose* überführen, wenn man ihn mit einer neutralen 3%igen Lösung von **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat** in konz. Lösung behandelt und aus dem mit Baryumcarbonat behandelten und eingeengten Filtrat durch Phenylhydrazin das in der Kälte schwer lösliche Hydrazon ausscheidet[5]). Nach dieser von Fenton schon früher aufgefundenen Methode lassen sich ganz allgemein mehrwertige Alkohole leicht in die zugehörigen Aldehyde überführen. Versetzt man 1 Mol. Glycerin in wäßriger Lösung mit 1 Mol. Hydroperoxyd in verd. Lösung und einer Spur Ferrosalz, so erhält man unter heftiger Einwirkung viel *Glycerinaldehyd* neben wenig oder gar keinem Dioxyaceton. Ebenso gibt Äthylenglycol *Glycolaldehyd* (kein Glyoxal), Mannit in guter Ausbeute direkt *Mannose*, Erythrit *Erythrose*[6]). Weiteres zu dieser Methode vgl. unter CHOH → CO (S. 46).

5. Oxydation von Ketonalkoholen und Aminoketonen.

Allgemeinere Methoden zur Oxydation von Ketonalkoholen scheinen bisher nicht bekannt zu sein.

[1]) E. Fischer und Hirschberger, B. *22*, 365 (1889).
[2]) E. Fischer, B. *26*, 637 (1893).
[3]) Fischer und Tafel, B. *20*, 3390 (1887).
[4]) E. Fischer, B. *27*, 1524 (1894).
[5]) Neuberg und Wohlgemuth, H. *36*, 219 (1902).
[6]) Fenton und Jackson, Chem. N. *78*, 187 (1898); P. Ch. S. 98, 99 Nr. *200*, 240.

Ketosen mit der Gruppe $CO \cdot CH_2OH$ werden durch **Methylphenylhydrazin** sehr rasch zu *Osazonen* oxydiert[1]), während Aldosen entweder nur Hydrazone liefern oder nur sehr langsam Osazone bilden, wie der Traubenzucker[2]). Das Verfahren eignet sich zur Trennung von Mannose und Fructose oder von Glucose und Fructose.

Acetol $CH_3CO \cdot CH_2OH$ läßt sich leicht in wäßriger Lösung durch **Kupferacetat** bei 3—4wöchigem Schütteln zu *Methylglyoxal* $CH_2 \cdot CO \cdot CHO$ oxydieren[3]). Für gewisse Aminoketone (auch gechlorte Ketone) ist bekannt geworden, daß sie durch überschüssiges **Hydroxylamin** gleichzeitig oxydiert und oximiert werden. So geht das Aminoaceto-brenzcatechin $(OH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (ebenso wie das Methylamino- und Chlor-acetobrenzcatechin in *Dioxyphenylglyoxim* über[4]).

$$— CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 + NH_2OH = — CO \cdot CH : NOH + H_2 + NH_3$$
$$— CO \cdot CH : NOH + NH_2OH = — C(: NOH) \cdot CH : NOH + H_2O.$$

V. $CH_2OH \longrightarrow COOH$.

Die Alkohole der aliphatischen wie aromatischen Reihe sind im wesentlichen durch dieselben Mittel in Säuren überführbar wie die Aldehyde (S. 28).

Bei den niederen Fettalkoholen gelingt die Überführung durch den **Luftsauerstoff** bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Platinschwarz oder feinverteiltem Kupfer (bei 260—270°), daneben bilden sich aber größere Mengen von Aldehyd, weshalb das Verfahren für die Technik nicht brauchbar ist. Behandelt man die Alkohole mit einer genügenden Menge von **Dichromat und Schwefelsäure,** so entstehen neben den Säuren als Nebenprodukte Acetale und Ester. Aus Butylalkohol entsteht neben *Buttersäure* auch *Buttersäurebutylester*. Die hochmolekularen Alkohole werden sehr glatt durch Erhitzen mit **Natronkalk** in Säuren übergeführt: $R \cdot CH_2OH + NaOH = R \cdot COONa + 2\,H_2$. Cetylalkohol geht so in *Palmitinsäure* über[5]):

$$C_{15}H_{31} \cdot CH_2OH \rightarrow C_{15}H_{31} \cdot COOH.$$

Ebenso wird Phytanol zu *Phytansäure* oxydiert, doch gelingt die Oxydation besser mit **Chromsäure in Eisessig** unter Zusatz von Kaliumbisulfat[6]).

Ähnlich wird m-Oxybenzylalkohol durch schmelzendes Kali (S. 16), aber nicht durch Permanganat oder Salpetersäure, leicht in *m-Oxybenzoësäure* übergeführt[7]).

Sehr viel glatter lassen sich die aliphatischen Alkohole durch **Permanganat** zu Fettsäuren oxydieren. Aus 100 g Isobutylalkohol, 30 g Natriumhydroxyd, 300 g Wasser und 280 g Permanganat (in 5,5 l Wasser) erhält man 84% Ausbeute an *Isobuttersäure*[8]). Auch in schwefelsaurer Lösung gelingt die Oxydation[9]).

[1]) Neuberg, B. *35*, 962 (1902). [2]) Ofner, s. *37*, 4399 (1904).
[3]) Denis, Am. *38*, 561 (1907).
[4]) Schering, D. R. P. 195655, 195656, 195657 (1907).
[5]) Dumas und Stas, A. *35*, 129 (1840).
[6]) Sacillstätter, A. *378*, 104 (1910). [7]) v. d. Velden, J. pr. *15*, 165 (1877).
[8]) Freurnier, Bl. [4] *5*, 920 (1909). [9]) G. Schultz, B. *42*, 3612 (1909).

Die aromatischen Alkohole werden durch **Chromsäuregemisch** leicht zu Aldehyden, durch **Permanganat** leicht zu Säuren oxydiert. Löst man z. B. p-Methoxy-m-nitrobenzylalkohol in wenig Wasser und versetzt mit einer alkalischen Permanganatlösung (1 : 100) bis zur bleibenden Rotfärbung, so erhält man nach Entfärbung durch Alkohol und Filtration beim Ansäuern glatt *Nitroanissäure*[1]) $\overset{(4)}{CH_3O} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{(3)}{NO_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$. Bichromat und Schwefelsäure ergibt den zugehörigen Nitroanisaldehyd.

Bei basischen Alkoholen, wie denen der Piperidinreihe, führt die Oxydation mit Chromsäuregemisch zum Ziel. α-Pipecolylalkin $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ kann man so in *α-Piperidylessigsäure* $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$ überführen[2]).

Die mehratomigen Alkohole lassen sich in sehr verschiedener Weise in Säuren verwandeln. Einige werden, wie die hochmolekularen einatomigen Alkohole, durch Erhitzen mit festem **Ätzkali** oxydiert. Äthylenglycol liefert reichliche Mengen von *Oxalsäure*[3]). Platinschwarz oxydiert Äthylenglycol zu *Glycolsäure*, Propylenglycol zu *Milchsäure*. Mit **Salpetersäure** erhält man aus Äthylenglycol *Glycolsäure*, *Glyoxylsäure* und *Oxalsäure*. Die höheren Homologen werden meist in mehrere Stücke gespalten. Doch kann man Glycerin auf diese Weise vorteilhaft in *Glycerinsäure* überführen.

Darstellung von Glycerinsäure aus Glycerin. Man mischt 50 g Glycerin mit 50 g Wasser und unterschichtet mit 50 g rauchender Salpetersäure. Nach 3—4tägigem Stehen in der Kälte verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade bis auf 90 g, gibt 133,3 g Bleiweiß und 660 g Wasser hinzu und erhitzt nach eintägigem Stehen auf dem Wasserbade zwei Stunden. Man filtriert heiß und zerlegt das dann ausgeschiedene Bleisalz der *Glycerinsäure* durch Schwefelwasserstoff[4]). Eine ähnliche Darstellung mittels schwächerer Salpetersäure führt zu Gewinnung von reinem *glycerinsaurem Calcium*[5]).

Ein anderes Oxydationsverfahren, das rascher zum Ziele führt, besteht in folgendem.

Darstellung von Glycerinsäure aus Glycerin. Eine wäßrige Glycerinlösung wird in der Siedehitze mit stark überschüssigem **Barythydrat** und **Quecksilberoxyd** behandelt, solange dies noch reduziert wird. Man filtriert alsdann, fällt mit Kohlendioxyd und konzentriert. Der dicke Rückstand wird zur Entfernung des Glycerins mit starkem Alkohol ausgewaschen und durch Schwefelsäure genau zerlegt, wobei man eine Lösung von reiner *Glycerinsäure* erhält (45% Ausbeute). Andere Säuren entstehen nicht nebenher[6]).

Die mehratomigen Aldehydalkohole zu Aldehydsäuren zu oxydieren, scheint nur schwer zu gelingen, indessen kann man durch vorsichtige Oxydation von Glucose mit 2%igem **Wasserstoffsuperoxyd** bei 37° zu *Glucuronsäure* gelangen. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig[7]).

Handelt es sich darum, die Aldosen in zweibasische Säuren zu verwandeln, also gleichzeitig Aldehyd- und Carbinolgruppen zu oxydieren, so verwendet man Salpetersäure.

Darstellung von Trioxyglutarsäure neben Arabonsäure aus Arabinose. Man läßt auf 1 T. Arabinose 2,5 T. Salpetersäure (1,2) bei 35° einwirken, dunstet dann die Lösung ein, bis alle Säure entwichen, löst in 25 T. Wasser und versetzt mit Calcium-

---

[1]) Stoermer und Behn, B. *34*, 2459 (1901).
[2]) Königs und Happe, B. *35*, 1348 (1902).
[3]) Wurtz, A. ch [3] *55*, 417 (1859).
[4]) Debus, A. *106*, 79 (1858); Mulder, B. *9*, 1902 (1876).
[5]) Kiliani, B. *54*, 465 (1921). [6]) Börnstein, B. *18*, 3357 (1885).
[7]) Jolles, Bio. Z. *34*, 242 (1911).

carbonat. Filtriert man nun siedendheiß, so scheidet sich das schwer lösliche *trioxyglutarsaure Calcium* aus, während arabonsaures Calcium in Lösung bleibt. Das Kalksalz führt man durch Kaliumcarbonat in das Kalisalz über und kristallisiert dies um[1]).

$$CHO \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH \rightarrow COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH \rightarrow COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH.$$

Zur Überführung von Glucose in Zuckersäure erhitzt man erstere (50 g) mit der siebenfachen Menge Salpetersäure (1,15) auf dem Wasserbade und dampft zum Sirup ein. Man löst dann in wenig Wasser und dampft nochmals ab, unterbricht aber, wenn Braunfärbung auftritt. Man nimmt nun mit 150 T. Wasser auf, neutralisiert mit Pottasche, fügt 25 ccm Essigsäure (50%) hinzu und dampft auf ca. 80 ccm ein. Bei öfterem Reiben krystallisiert allmählich *saures zuckersaures Kali*[2]).

Zur Gewinnung von Schleimsäure aus Galactose werden 100 g Milchzucker mit 1200 ccm Salpetersäure (1,15) im Wasserbade bis auf 200 ccm eingekocht, wonach man mit 200 T. Wasser verdünnt. Man filtriert nach einigen Tagen die ausgefallene Säure ab und wäscht sie mit Wasser. Ausbeute 40 g. Aus reiner Galactose erhält man das Doppelte[3]).

Die Hexonsäuren werden am besten ebenfalls durch Salpetersäure (1,39) zu zweibasischen Säuren oxydiert; l-Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) liefert *l-Mannozuckersäure*, Metasaccharin *Trioxyadipinsäure*, Glycerinsäure *Tartronsäure*[4]).

Zu dieser Oxydationsgruppe ist auch die Überführung der primären Amine in Nitrile zu rechnen, die bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf die Amine statthat. Die Oxydation tritt ein besonders bei Aminen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Reihe und spielt sich nach folgender Gleichung ab[5]):

$$\underset{\text{Octylamin}}{C_7H_{15}CH_2NH_2} + 2\,Br_2 + 4\,KOH = \underset{\text{Octonitril}}{C_7H_{15}CN} + 4\,KBr + 4\,H_2O.$$

Die Entziehung von Wasserstoff bei primären Aminen kann auch katalytisch bewirkt werden. Bei 450° geht Isoamylamin durch **Kupfer** als Katalysator teilweise, durch **Nickel** bei 320—330° fast quantitativ in *Valeronitril* über. Ähnlich gelingt dies bei Methyl-Äthyl-, Isobutyl- und Benzylamin[6]).

VI. CHO ⟶ COOH.

Untergruppen:
1. Einfache aliphatische und aromatische Aldehyde (S. 28).
2. Ungesättigte Aldehyde (S. 31).
3. Aldehydalkohole, Aminoaldehyde (S. 32).
4. Phenolaldehyde (S. 33).
5. Aldehyde heterocyclischer Verbindungen (S. 34).
6. Aldehyde → Hydroxamsäuren (Angeli) (S. 34).

1. Einfache aliphatische und aromatische Aldehyde.

Die Aldehydgruppe wird mit größter Leichtigkeit zum Carboxyl oxydiert. Schon beim Stehen an der Luft oxydieren sich viele fette wie aromatische Aldehyde, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Cuminol, o-Brom-, p-Chlorbenzaldehyd usw., wobei intermediär peroxydartige Produkte entstehen,

[1]) Kiliani, B. *21*, 3006 (1888).
[2]) E. Fischer, organ. Präparate, (1920), S. 84.
[3]) Tollens und Kent, A. *227*, 222 (1885). [4]) Kiliani, B. *54*, 464ff. (1921).
[5]) A. W. Hofmann, B. *17*, 1920 (1884).
[6]) Mailhe und de Godon, C. 1918, I, 819.

die sich mit noch vorhandenem Aldehyd zu Säuren umsetzen. Viel glatter vollzieht sich aber der Übergang in Säuren durch den **Luftsauerstoff bei Gegenwart von Katalysatoren** wie Eisenverbindungen, Nickelacetat, Tierkohle und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalisalzen organischer Säuren, ein Verfahren, das für die Umwandlung des aus Acetylen leicht gewinnbaren Acetaldehyds in *Essigsäure* von technischer Bedeutung ist[1]).

Auch **Wasserstoffsuperoxyd** (30%) und etwas Alkali bewirkt eine sehr glatte Oxydation vieler Aldehyde; so geht z. B. der Nitromethoxybenzaldehyd $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{NO_2} \cdot \overset{(2)}{OCH_3} \cdot \overset{(3)}{CHO}$ leicht in *Nitromethylsalicylsäure* über[2]).

Ein vorzügliches Oxydationsmittel ist auch die in vielen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche **Peressigsäure,** die fette wie aromatische Aldehyde quantitativ zu den Säuren oxydiert[3]).

Die ***Darstellung*** *der Peressigsäure erfolgt durch Umsetzung von Acet-anhydrid mit reinem Hydroperoxyd unter guter Kühlung bei Gegenwart von 1% konz. Schwefelsäure und nachfolgende Destillation im Vakuum.*

Ammonialkalische Silberlösung, die zweckmäßig etwas Alkali enthält[4]), oxydiert bei gelindem Erwärmen überaus leicht zur Säure. (Darstellung s. S. 31.) Fehlings Lösung, die nicht in der aromatischen Reihe wirkt[5]), kommt als Oxydationsmittel in der Fettreihe wohl kaum in Betracht.

Auch Erhitzen mit verdünnter **Salpetersäure** kann in beiden Reihen zum Ziele führen.

Darstellung von Heptylsäure aus Önanthol. Önanthol (1 T.) mit 2 T. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure, sp. G. 1,4 und 2 Vol. Wasser) unterschichtet, liefert, wenn man die Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen mäßigt, glatt normale *Heptylsäure*, die durch Destillation im Vakuum gereinigt wird[6]).

Ebenso werden aromatische Aldehyde durch verdünnte Salpetersäure angegriffen, während konzentrierte nitrierend wirkt. Einige Aldehyde, wie p-Nitrobenzaldehyd, widerstehen aber selbst der Einwirkung von heißer konzentrierter Säure, doch findet in diesem Falle durch Bichromat und Schwefelsäure Oxydation statt[7]). Die alkylsubstituierten Benzaldehyde werden durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur in homologe Benzoësäuren übergeführt, z. B. Cuminaldehyd in *Cuminsäure*, während Chromsäure *Terephtalsäure* liefert.

Auch durch alkalische **Permanganatlösung** ist die Oxydation oft bequem ausführbar, o-Nitrobenzaldehyd gibt damit *o-Nitrobenzoësäure*[8]). Hydrastinin quantitativ *Oxyhydrastinin* (Formeln s. u.)[9]), Önanthol liefert *Önanthsäure*[10]).

Bleisuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure ist von Wöhler[11]) zur Oxydation der Opiansäure zur *Hemipinsäure* verwandt worden, wozu indessen auch andere Oxydationsmittel dienen können (S. 31).

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 294724, 296282 (1917); Griesheim-Electron, D. R. P. 305 997 (1918).
[2]) Stoermer und Neckel, B. *44*, 655 (1911).
[3]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 1136 (1915); D'Ans und Frey, B. *45*, 1848 (1912).
[4]) Tollens, B. *15*, 1635 (1882). [5]) Tollens, B. *14*, 1950 (1881).
[6]) Krafft, B. *15*, 1717 (1882). [7]) O. Fischer, B. *14*, 2525 (1881).
[8]) Friedländer und Henriques, B. *14*, 2801 (1881).
[9]) Freund, B. *22*, 456 (1889). [10]) Fournier, Bl. [4] *5*, 920 (1909).
[11]) Wöhler, A. *50*, 17 (1844).

Silberoxyd wirkt trocken nicht auf Aldehyde, wohl aber sofort bei Gegenwart von etwas Wasser. Über den Mechanismus des Oxydationsvorganges vgl. Wieland[1]).

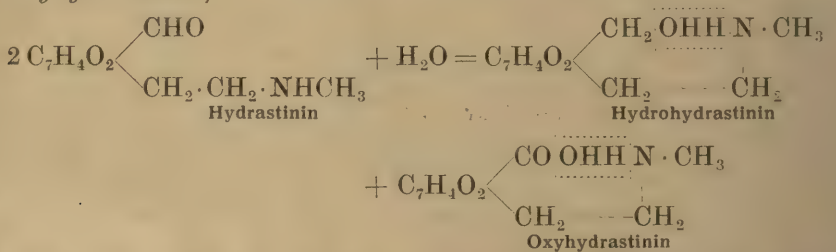
Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung oxydiert manche aromatische Aldehyde sehr glatt beim Erwärmen damit, so Nitro- oder Sulfobenzaldehyde[2]).

Einer besonderen Oxydation unterliegen die aromatischen Aldehyde bei der Einwirkung **starker Kalilauge,** wobei gleichzeitig eine zweite Molekel zum Alkohol reduziert wird.

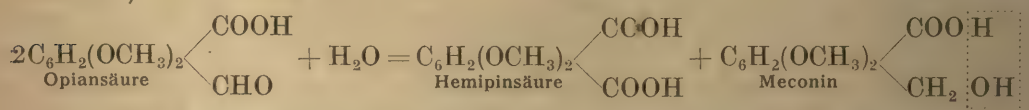
$$2\,C_6H_5\cdot CHO + KOH = C_6H_5\cdot COOH + C_6H_5\cdot CH_2OH.$$
Benzaldehyd — Benzoësäure — Benzylalkohol

Nach dieser von Cannizzaro[3]) aufgefundenen Reaktion schüttelt man den Aldehyd, z. B. Benzaldehyd (20 g) mit einer Lösung von 18 g Kalihydrat in 12 T. Wasser bis zur bleibenden Emulsion und überläßt die Mischung 15—20 Stunden sich selbst. Bei Zugabe von Wasser löst sich das *benzoësaure Kali* und der Alkohol wird durch Äther ausgezogen. Die Ausbeute an dem Alkohol leidet bei zu großer Konzentration des Alkalis, zu hoher Temperatur[4]) und beim Behandeln mit Bisulfit[5]).

Dieser Reaktion unterliegen alle aromatischen Aldehyde, auch das im Verhalten ähnlich Furfurol, und selbst so komplizierte Verbindungen wie das Hydrastinin, das mit 33%iger Kalilauge glatt übergeführt wird in *Hydro-* und *Oxyhydrastinin*[6]):



Auch Aldehydsäuren, wie die Opiansäure, zeigen das gleiche Verhalten, indem beim Erhitzen mit 3 T. festem Kali *Hemipinsäure* und *Meconin* entstehen[7]).



Die aromatischen Oxyaldehyde zeigen die Reaktion von Cannizzaro dagegen nicht[8]); doch gibt p-Oxybenzaldehyd bei mehrwöchiger Einwirkung von alkoholischem Kali, freilich sehr unvollständig, die Säure neben dem Alkohol[9]).

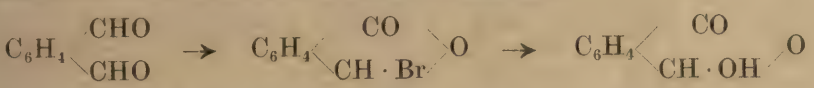
In der aliphatischen Reihe tritt die Reaktion gewöhnlich nur ein, wenn die Aldehydgruppe mit Wasserstoff, wie beim Formaldehyd, oder mit

[1]) Wieland, B. *45*, 2606 (1912).
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 211959 (1909).
[3]) Cannizzaro, A. *88*, 129 (1853).
[4]) Vgl. Kraut, A. *92*, 67 (1854) und R. Meyer, B. *14*, 2394 (1881).
[5]) Meisenheimer, B. *41*, 1420 (1908).
[6]) Freund und Will, B. *20*, 2400 (1887).
[7]) Beckett und Wright, J. *1876*, 806.
[8]) Raikow und Raschtanow, C, *1902*, I 1212.
[9]) Biedermann, B. *19*, 2375 (1886).

einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, das direkt keinen Wasserstoff gebunden enthält, wie z. B. beim α-Oxyisobutyraldehyd $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHO$, der glatt in *Oxyisobuttersäure* und *Isobutylenglykol* $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2OH$ gespalten wird[1]). Aber auch sonst wird die Reaktion hier zuweilen beobachtet. Isobutyraldehyd wird durch Barythydratlösung bei 150° quantitativ in *Isobuttersäure* und *Isobutylalkohol* umgewandelt[2]). Glyoxal liefert glatt schon in der Kälte mit Baryt oder Aetzalkalien quantitativ *Glycolsäure*:

$$CHO \cdot CHO + H_2O = CH_2OH \cdot COOH^{3}).$$

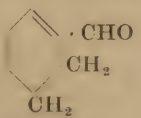
Die Dialdehyde der aromatischen Reihe lassen sich gut mittels **Brom** in Aldehydsäuren verwandeln. o-Phtalaldehyd liefert mit einer Molekel Brom in Schwefelkohlenstoff ein Bromid, bei dessen Verseifung *o-Phtalaldehydsäure* in einer Ausbeute von 60% entsteht:



Iso- und Terephtalaldehyd werden mit der äquimolecularen Menge Brom und der 15 fachen Menge Wasser im Rohr auf 140° erhitzt[4]).

2. Ungesättigte Aldehyde.

Ungesättigte Aldehyde oder solche mit sonstigen empfindlichen Gruppen werden am besten entweder durch Behandeln mit **Silberoxyd**[5]) oder auf einem Umwege in Säuren übergeführt. Der Dihydrobenzaldehyd der Formel



wird durch Salpetersäure in Benzaldehyd, durch Permanganat in Benzoësäure übergeführt. Behandelt man ihn aber mit Silberoxyd und Ammoniak unter Zusatz von etwas Natronlauge, so erhält man wenigstens 30% Ausbeute an der entsprechenden *Dihydrobenzoësäure*[6]).

Darstellung einer alkalischen Silberlösung. *Man löst 12 g Silbernitrat (170) in 1 l Wasser kalt auf, versetzt mit 20 g 25%iger Natronlauge und löst den Silberniederschlag durch Zusatz von 52 ccm Ammoniak eben wieder auf*[7]). *Die Lösung entspricht 0,564 g Sauerstoff. Die Empfindlichkeit gegen Aldehyde ist viel größer als ohne Natronlauge. Die angegebene Vorschrift lehnt sich eng an die ältere von Tollens an, der indessen eine dem Silbernitrat gleiche Gewichtsmenge Ätznatron verwendet.*

Darstellung von Acrylsäure aus Acroleïn. Acroleïn, im dreifachen Vol. Wasser gelöst, wird, allmählich auf in Wasser verteiltes Silberoxyd gegossen und damit zum Sieden erhitzt, in *Acrylsäure* übergeführt, die nach der Neutralisation mit Soda, Eindampfen und Destillieren mit Schwefelsäure gewonnen werden kann[8]).

Man kann mit Vorteil auch die Aldehyde direkt in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat und die berechnete Menge Alkalilauge zu den Säuren oxydieren[9]).

---

[1]) Franke, M. *21*, 1122-(1900).
[2]) Lederer, M. *22*, 536 (1901).
[3]) Debus, A. *102*, 26 (1857).
[4]) Simonis, B. *45*, 1584 (1912).
[5]) Semmler, B. *23*, 3556 (1890).
[6]) Einhorn, B. *26*, 454 (1893).
[7]) Einhorn, B. *26*, 454 (1893). Vgl. Tollens, B. *15*, 1635, 1828 (1882).
[8]) Claus, A. Spl. *2*, 123 (1862—63).
[9]) Delépine und Bonnet, C. r. *149*, 39 (1909) C. *1909*, II, 589.

Ebenso gut und oft noch besser gelangt man zum Ziele auf folgendem Wege. Man stellt zuerst das Oxim des Aldehyds dar, spaltet aus diesem Wasser ab und verseift das entstandene Nitril.

Darstellung von Geraniumsäure aus Citral. Citral wird zunächst in üblicher Weise in das Citraloxim $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : NOH$ übergeführt und dies bei ½stündigem Erhitzen mit 2,5 T. Essigsäureanhydrid nahezu quantitativ in das *Nitril* der *Geraniumsäure*, das durch Erhitzen mit alkoholischem Kali zur Geraniumsäure verseift wird. Diese entsteht übrigens auch aus Citral durch Silberoxyd, aber nicht durch Bichromat und Schwefelsäure, die andere Produkte der Oxydation geben[1]), (selbst nicht bei 0°).

Gewisse ungesättigte Aldehyde, wie α-Methyl-β-äthylacroleïn $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$, oxydiert man, indem man **Sauerstoff** bis zum Aufhören der Absorption durch sie hindurchleitet. Die entstandene Säure wird dann durch Behandeln mit Calciumcarbonat isoliert[2]).

3. Aldehydalkohole, Aminoaldehyde.

Die Aldehydalkohole der aliphatischen Reihe, die Zuckerarten, oxydiert man zu einbasischen Alkoholsäuren durch verdünnte **Salpetersäure,** durch **Brom und Soda** oder gelbes **Quecksilberoxyd.** Besonders die beiden ersten Mittel sind für alle Aldosen anwendbar.

Darstellung von Arabonsäure. Arabinose wird z. B. mit 2 T. Salpetersäure (1,2) sechs Stunden auf 35° erwärmt, die Lösung danach verdünnt und mit kohlensaurem Kalk gekocht. Nach dem Einengen des Filtrats bildet sich beim Erkalten, ev. nach Zusatz von etwas Alkohol eine reichliche Krystallisation von *arabonsaurem Kalk*[3]).

In ähnlicher Weise läßt sich Xylose, Rhamnose und d-Galactose oxydieren; in allen Fällen gelingt die Oxydation einfacher und glatter als mit Brom. Eine Ausnahme macht die Glucose, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure in der Kälte *Glucuronsäure* zu liefern scheint. Ketosen bleiben bei dieser Behandlung völlig unverändert: Trennung von Aldosen[4]).

Nach dem von Kiliani[5]) eingeführten Verfahren der **Oxydation durch Brom** verfährt man folgendermaßen.

Darstellung von Gluconsäure. 100 g Glucose werden mit 500 g Wasser und 175 g Brom 12 Stunden bei 40° digeriert, danach auf dem Wasserbade vorsichtig erhitzt und zur Entfernung des Bromwasserstoffs nach dem Abkühlen mit Bleicarbonat gesättigt. Aus dem Filtrat entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, dann neutralisiert man in der Siedehitze durch Calciumcarbonat und erhält nach dem starken Einengen des Filtrats durch Impfen allmählich eine Krystallisation von *gluconsaurem Kalk*. Ausbeute 50—60 g[6]).

Ähnlich erhält man die *Rhamnonsäure*[7]), die *d-Mannonsäure*[8]), die *Maltobionsäure* und *Lactobionsäure*[9]), während Disaccharide mit freier Aldehydgruppe, wie Cellobiose, Milchzucker und Maltose durch das nachfolgend genannte Oxydationsmittel, Quecksilberoxyd, nicht zu Säuren oxydierbar sind[10]).

---

[1]) Barbier, C. r. *116*, 883 (1893); Tiemann, Semmler, B. *26*, 2717 (1893).
[2]) Salonina, B. *20*, Ref. 700 (1887). [3]) Kiliani, B. *21*, 3006 (1888).
[4]) Kiliani, B. *54*, 460 (1921).
[5]) Kiliani, B. *17*, 1298 (1884); *19*, 3029 (1886).
[6]) Schnelle und Tollens, A. *271*, 74 (1892); E. Fischer, organ. Präparate 1920, S. 83. [7]) Will und Peters, B. *21*, 1813 (1888); Raymann, B. *21*, 2047 (1888).
[8]) E. Fischer und Hirschberger, B. *23*, 370 (1890).
[9]) E. Fischer und Meyer, B. *22*, 361, 1941 (1889).
[10]) Pringsheim und v. Meerkatz, H. *105*, 173 (1919).

Für die Gewinnung kleinerer Mengen von *Gluconsäure* eignet sich sehr gut die Oxydation des Traubenzuckers durch **gelbes Quecksilberoxyd.**

Darstellung von Gluconsäure. Eine 10%ige Glucoselösung wird so lange mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, bis dies nicht mehr reduziert wird. Man filtriert heiß, wonach sich beim Erkalten das Mercurosalz der *Gluconsäure* abscheidet, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann. Die Ausbeute ist sehr gut, andere Verbindungen entstehen nicht[1]).

Sehr glatt oxydiert auch **Jod und Alkali** Glucose zu *Gluconsäure*, so daß sich dies Verfahren vortrefflich zur maßanalytischen Bestimmung von Traubenzucker eignet, zumal weder Rohrzucker noch Fruchtzucker unter den eingehaltenen Bedingungen angegriffen wird[2]).

Auch **Fehlingsche Lösung** wirkt stark oxydierend auf die Zuckerarten, wobei neben verschiedenen isomeren Hexonsäuren auch zahlreiche Abbauprodukte erhalten werden. So liefert d-Glucose viel *d-Gluconsäure*, kleinere Mengen *d-Mannonsäure*, Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, d- und l-Glycerinsäure, l-Threonsäure, d-Erythronsäure und α-Oxymethyl-d-arabonsäure. Ähnlich verhält sich d-Galactose[3]).

Über die Bildung zweibasischer Säuren aus Aldosen vgl. $CH_2OH \rightarrow COOH$.

Oxyaminoaldehyde, wie das Glucosamin, werden durch **Brom** in Oxyaminosäuren übergeführt. Bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Brom auf bromwasserstoffsaures Glucosamin (besser salzsaures, mit 40% Ausbeute[4])), erhält man so die *Glucosaminsäure* (Chitaminsäure)[5]). Bei der Einwirkung starker Salpetersäure wird gleichzeitig die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt[6]).

Einfacher gebaute Aminoaldehyde der Fettreihe kann man durch **Silberoxyd** gut in Säuren überführen.

Darstellung von Äthylbetain. Eine gut gekühlte wäßrige Lösung von Triäthylaldehydoammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CHO$ wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd so lange geschüttelt, bis ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nicht mehr reduziert wird. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat erstarrt allmählich zu nadelförmigen Krystallen des *Äthylbetains*[7]) $(C_2H_5)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$.

4. Phenolaldehyde.

Die Oxydation der aromatischen Oxyaldehyde gelingt, ohne daß man die Hydroxylgruppe besonders schützt, ähnlich wie bei den Phenolen, meist sehr glatt durch **Verschmelzen mit Ätzkali.**

o-Aldehydosalicylsäure geht bei 6—8 Minuten dauerndem Schmelzen (1 T. Säure, 10—15 T. Ätzkali, wenig Wasser) nahezu quantitativ in *β-(2)-Oxyisophtalsäure* $C_6H_3{}^{(1)}(COOH)\cdot{}^{(2)}(OH)\cdot{}^{(3)}(COOH)$ über, viel schlechter durch Oxydation mit Permanganat oder Silberoxyd. Ebenso p-Aldehydosalicylsäure und o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure, die beide dieselbe 4-*Oxyisophtalsäure* liefern[8]). Resorcyldialdehyd gibt *Resorcyldicarbonsäure*[9]) $C_6H_2 \cdot (OH)_2 \cdot (COOH)_2$.

[1]) Heffter, B. *22*, 1049 (1889).
[2]) Willstätter und Schudel, B. *51*, 780 (1918).
[3]) Nef, A. *357*, 259 (1908); Anderson, Am. *42*, 401 (1909).
[4]) Neuberg, B. *35*, 4012 (1902).
[5]) E. Fischer und Tiemann, B. *27*, 143 (1894).
[6]) Neuberg, B. *35*, 4020 (1902). [7]) Stoermer und Prall, B. *30*, 1508 (1897).
[8]) Tiemann und Reimer, B. *10*, 1570 (1877).
[9]) Tiemann und Lewy, B. *10*, 2210 (1877).

1.4-Oxynaphtaldehyd gibt ebenso ca. 50 % reiner *Oxynaphtoesäure*[1]).

Über den oxydativen Abbau der Phenolaldehyde durch Wasserstoffsuperoxyd vgl. Gr. XVI 3.

5. Aldehyde heterocyclischer Verbindungen.

Für diese gelten im allgemeinen die Oxydationsmethoden der aromatischen Aldehyde, besonders **Permanganat** wird verwandt. So liefert Furfurol $C_4H_3O \cdot CHO$ in alkalischer Lösung bei 20° damit leicht *Brenzschleimsäure*[2]) $C_4H_3O \cdot COOH$.

Der α-Pyrrolaldehyd $C_4H_3NH \cdot CHO$ geht ebenso unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in die *Pyrrol-α-carbonsäure* $C_4H_3NH \cdot COOH$ über[3]).

Der α-Thiophenaldehyd $C_4H_3S \cdot CHO$ oxydiert sich wie Benzaldehyd schon an der Luft zu *α-Thiophensäure* $C_4H_3S \cdot COOH$[4]).

Auffallend beständig gegen saure Oyxdationsmittel wie Salpeter- oder Chromsäure ist die Chinolin-α-aldehyd-β-sulfosäure, doch läßt sie sich (oder ihr Calciumsalz) durch **Silberoxyd** zur *Sulfochinaldinsäure* oxydieren[5]).

6. Überführung der Aldehyde in Hydroxamsäuren. (Reaktion von Angeli)[6]).

Alle Aldehyde können nach Angeli durch Addition von **Nitrosyl**, dem Spaltungsprodukt der Nitrohydroxylamin- oder Benzolsulfhydroxamsäure, zu *Hydroxamsäuren* oxydiert werden, wodurch man aus einem Gemisch ähnlich zusammengesetzter Substanzen die Aldehyde isolieren kann:

$$R \cdot CHO + NOH = R \cdot C(:NOH) \cdot OH \rightarrow R \cdot COOH.$$

Man behandelt dazu die Aldehyde mit einer wäßrigen Lösung von $Na_2N_2O_3$, dargestellt aus salzsaurem Hydroxylamin, Natriumäthylat und Salpetersäureäthylester, und isoliert die *Hydroxamsäuren* als Baryum- oder schwerlösliche Kupfersalze. Auch die Pilotysche Benzolsulfhydroxamsäure[7]) führt die Aldehyye bei Gegenwart von Alkali leicht in die zugehörigen Hydroxamsäuren über:

$$C_6H_5 \cdot S(=NOH)(=O)(-OH) \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2H + NOH$$

Gewisse Aldehyde der Zuckergruppe versagen gegenüber dem Reagens, ferner gewisse Amino- und aromatische Oxy-aldehyde[8]). Auch Benzaldehyd reagiert nicht[9]).

---

[1]) Heller, B. *45*, 675 (1912). [2]) Volhard, A. *261*, 379 (1891).
[3]) Bamberger und Djierdjian, B. *33*, 541 (1900).
[4]) Biedermann, B. *19*, 637 (1886).
[5]) Besthorn und Geißelbrecht, B. *53*, 1020 (1920).
[6]) Angeli, R. A. L. *5*, I, 120. — G. *26*, [2] 17 (1896), Rimini und Velardi. G. *31*, [2] 86 (1901), *34*, [2] 66 (1904). Angeli, Sopra alcuni composti ossigenati del' azoto, Deutsch von Arndt in der Ahrensschen Sammlung, Bd. XIII (1908). Über den Wert der Methode vgl. Ciamician und Silber, B. *41*, 1076 (1908).
[7]) Piloty, B. *29*, 1559 (1896).
[8]) Angeli und Marchetti, C. *1909*, I, 147.
[9]) Privatmitteilung von E. Bamberger.

VII. CH_2 ⟶ CHOH.

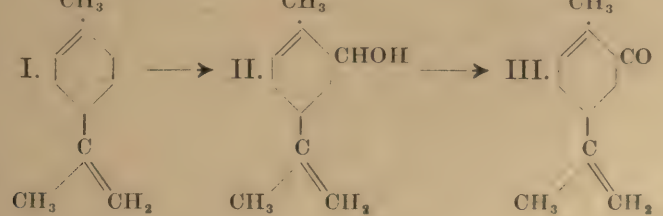
Im allgemeinen dürfte die CH_2-Gruppe nur selten direkt in die sekundäre Carbinolgruppe übergeführt werden können, man muß auch hier den Umweg über die Halogenverbindungen einschlagen und das Halogen durch Erhitzen mit Wasser, Bleicarbonat, Silberoxyd usw durch Hydroxyl ersetzen. Empfehlenswert dürfte für manche rein aromatische sekundäre Alkohole der Umweg über die Ketone sein, die aus den Diphenylmethanen direkt durch Oxydation entstehen und durch Reduktion dann in Alkohole leicht überführbar sind. Für die aliphatischen Verbindungen gilt dieser Weg nur in ganz bestimmten wenigen Fällen. Eine direkte Oxydation gelingt im folgenden Falle durch **Bleisuperoxyd.**

Darstellung von Tetramethyl-diamidobenzhydrol. Tetramethyl-diamidodiphenylmethan läßt sich direkt zum Hydrol oxydieren, wenn man es in der berechneten Menge Salzsäure löst, die mit Wasser verdünnte Lösung mit 2 Mol. Eisessig versetzt und die berechnete Menge Bleisuperoxyd einträgt. Nach Ausfällen des Bleis durch Natriumsulfat wird die *Hydrolbase* durch Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 94–95%[1]).

Gewisse Ketone, die neben dem CO ein CH_2 oder CH_3 enthalten, sind durch **Wasserstoffsuperoxyd** in schwefelsaurer Lösung in *Ketonalkohole* überführbar; so liefert Diäthylketon neben *Diäthylketonperoxyd* den Ketoalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Methylpropylketon gibt dagegen (neben dem Peroxyd) den Ketonalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Acetophenon bildet kein Peroxyd, sondern neben Benzoësäure nur *Benzoylcarbinol* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$[2]).

Die phenylierten Fettsäuren gehen (nach subkutaner Injektion) durch Oxydation im tierischen Organismus in *phenylierte β-Oxysäuren* über, wobei noch weitere Oxydations- und Abbauprodukte entstehen. In ähnlicher Weise scheint Wasserstoffsuperoxyd zu wirken, doch lassen sich hierbei nur die Endprodukte der Oxydation fassen. β-Phenylpropionsäure geht so im Organismus in *β-Phenyl-β-oxypropionsäure* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ über, Phenylbuttersäure in *Phenyl-β-oxybuttersäure* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$[3]).

In der Terpenreihe scheinen bei einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen **Oxydationen durch Stickstofftetroxyd** möglich, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird. Leitet man in stark durch Kältemischung abgekühlten Limonen (I) Stickstofftetroxyd, behandelt das Produkt dann mit Wasserdampf und destilliert schließlich in Vakuum, so erhält man in geringer Menge einen Alkohol, das *Limonenol* (II), dessen Konstitution sich aus der Oxydation zu Carvon (III) ergibt:



[1]) Möhlau und Heintze, Ber. *35*, 359 (1902).
[2]) Pastureau, Bl. [4] *5*, 227 (1909). [3]) Dakin, C. *1908*, II, 965, 1885.

Ausbeute 4%[1]). Ebenso geht Pinen in *Pinenol* über, einen Alkohol, dessen Konstitution indessen noch nicht fest steht[2]).

Darstellung von Stickstofftetroxyd. *Reines Stickstofftetroxyd entsteht durch Erhitzen von gepulvertem und scharf getrocknetem Bleinitrat*

$$Pb(NO_3)_2\ (331) = N_2O_4\ (92) + PbO + O$$

und verdichtet sich in der gut durch Kältemischung gekühlten Vorlage. N_2O_3-haltiges Tetroxyd entsteht bequem beim Erwärmen von grobem Arsenik mit konzentrierter Salpetersäure (1,4). Beim Einleiten von Sauerstoff geht dann das Trioxyd leicht in das gelbbraune Tetroxyd über.

VIII. $CH_2 \longrightarrow CO$.

Eine Untergruppe bilden die Oxydationen von C:NOH zu CO.

Benzolhomologe mit längeren Seitenketten liefern nach der Étardschen Reaktion (siehe $CH_3 \rightarrow CHO$ S. 6) in der Regel Ketone neben weniger Aldehyden. So erhält man aus n-Propylbenzol *Benzylmethylketon* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, statt Hydrozimtaldehyd, wie Étard angegeben[3]). Ebenso liefert Cymol ein Keton ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$?) neben Methyl-hydratropa-aldehyd, und Äthylbenzol *Acetophenon* neben etwas Phenylacetaldehyd[4]). Ebenso erhält man etwas *Acetophenon*, wenn man Äthylbenzol mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, während mit Chromsäuregemisch nur Benzoësäure gebildet wird[5]).

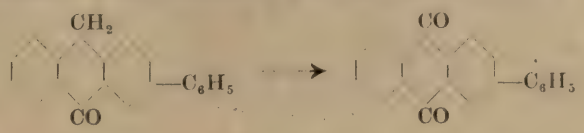
Diphenylmethan und seine Derivate werden durch **Chromsäuregemisch** leicht in *Benzophenone* umgewandelt, doch entstehen bei den Homologen auch leicht *Benzophenoncarbonsäuren*[6]). Oxydiert man diese aber mit **verd. Salpetersäure**, so wird vor der Methylengruppe die Seitenkette oxydiert, so daß aus m-Benzyltoluol z. B. *m-Benzylbenzoësäure* gebildet wird[7]). Ebenso gibt p-Benzyltoluol *p-Benzylbenzoësäure* neben *p-Tolylphenylketon*[8]). Diese Säuren werden durch Chromsäuregemisch rasch zu Ketonsäuren oxydiert[8]). Die Nitrodiphenylmethane werden am glattesten durch Kochen in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromtrioxyd, auch in Eisessig gelöst, oxydiert, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr ölig, sondern fest ausfällt[9]).

Darstellung von Fluorenon aus Fluoren. Fluoren wird durch Dichromat und Schwefelsäure nur schlecht, mit sehr guter Ausbeute dagegen in Eisessig durch Natriumdichromat oxydiert, wenn man 100 g Fluoren, 300 g $Na_2Cr_2O_7$, 375 g Eisessig 2 ½—3 Stunden zum Sieden erhitzt. Ausbeute 90 g destilliertes *Fluorenon*[10]).

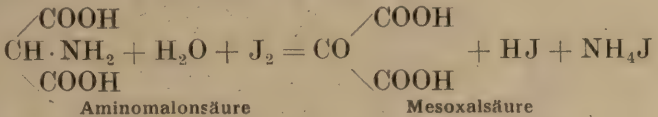
Genau so gelingt die Oxydation des Fluorenchinolins zu *Fluorenonchinolin*[11])

[1]) Genvresse, C. r. *132*, 414 (1901). [2]) Genvresse, C. r. *130*, 918 (1900).
[3]) Etard, A. ch. [5] *22*, 252 (1881).
[4]) v. Miller und Rohde, B. *23*, 1070 (1890).
[5]) Friedel und Balsohn, Bl. [2] *32*, 616 (1879).
[6]) Zincke, A. *159*, 377 (1871). [7]) Senff, A. *220*, 244 (1883).
[8]) Zincke, A. *161*, 106 (1872).
[9]) Basler, B. *16*, 2717 (1883); Geigy und Königs B. *18*, 2403 (1885).
[10]) Gräbe und Rateanu A. *279*, 258 (1894).
[11]) Diels und Staehlin, B. *35*, 3281 (1902).

Der Oxydation mittels Chromsäure ist unter Umständen die durch **Brom** vorzuziehen, wobei intermediäre Bromverbindungen entstehen, die durch Kochen mit Eisessig glatt in Ketone übergeführt werden. So liefert Anthranol oder Anthron mit Brom zuerst Dibromanthron und dann *Anthrachinon*[1]), und ebenso Phenylanthron *Phenylanthrachinon*[2]).

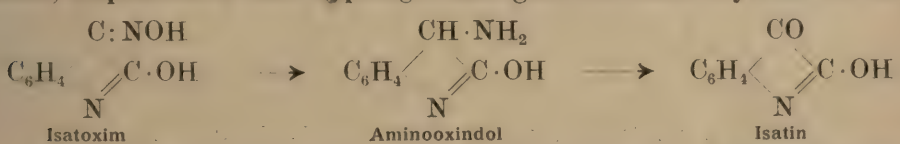


Geradeso wie primäre Amine mit der Gruppe $-CH_2 \cdot NH_2$ in Aldehyde durch Oxydation übergehen können, so auch solche mit der Gruppe $>CH \cdot NH_2$ in Ketone. Behandelt man Aminomalonsäure in wäßriger Lösung mit **Jod**, so entsteht glatt *Mesoxalsäure*,



und analog erfolgt die Oxydation des Uramils durch Chlor zu *Alloxan*[3]).

Oxindol $C_6H_5 \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} > CO$ läßt sich nicht direkt zu Isatin oxydieren. Behandelt man es aber mit salpetriger Säure und reduziert das entstandene Isatoxim so kann dessen Reduktionsprodukt Aminooxindol durch **Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetrige Säure** glatt zu *Isatin* oxydiert werden[4]).



Genau in derselben Weise wird das Oxim des 2,3-Diketo-dihydrothionaphtens reduziert und das erhaltene Amin durch Eisenchlorid zum *Diketo-dihydro-thionaphten* oxydiert[5]).

Auch 4 Aminopyrazolon wird so durch Eisenchlorid zu *Phenyl-methylketopyrazolon* oxydiert[6]).

Auf biochemischem Wege ist die gleiche Reaktion durchführbar; so geht die Phenylaminoessigsäure $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ durch gewöhnliche (stärkehaltige) **Bierhefe** zu einem erheblichen Betrage in *Phenylglyoxylsäure* $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ über, und alle andern Aminosäuren dürften ebenso oxydierbar sein[7]).

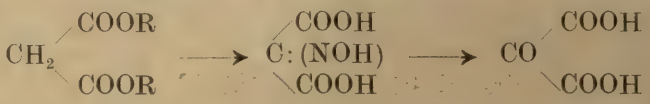
In gewissen Fällen, nämlich wenn die Methylengruppe durch benachbarte ungesättigte Gruppen besonders reaktionsfähig geworden ist, gelingt die Umwandlung in die Carbonylgruppe auf einem Umwege. Man führt die Gruppe CH_2 durch die Einwirkung von salpetriger Säure

---

[1]) Goldmann, B. *20*, 2436 (1887).
[2]) Scholl und Neovius, B. *44*, 1083 (1911).
[3]) Baeyer, A. *131*, 298 (1864). [4]) Baeyer, B. *11*, 1228 (1878).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 213458 (1909).
[6]) Pschorr und Knorr, D. R. P. 75378 (1894) Frdl. III, 941.
[7]) Neubauer und Fromherz, H. *70*, 326 (1911).

oder besser durch Amylnitrit und Natriumäthylat bzw. Salzsäure in die Gruppe C:NOH über und spaltet das entstehende Oxim durch Säuren oder durch Oxydation.

Natriummalonester in Alkohol gelöst, mit salpetriger Säure behandelt, gibt leicht Isonitrosomalonester[1]); die durch Verseifen daraus entstehende Isonitrosomalonsäure spaltet mit konz. Salzsäure Hydroxylamin ab[2]):



Das Verfahren läßt sich direkt zu einer bequemen Darstellung der Mesoxalsäureester ausgestalten (Ausbeute 85—90%[3]).

Methyläthylketon ist durch Amylnitrit und Salzsäure nach der Methode von Claisen und Manasse[4]) leicht in Isonitroso-methyläthylketon überführbar[5]), das durch Kochen mit verd. Schwefelsäure das einfachste aliphatische Diketon, *Diacetyl*, bildet[6]).

Diese Abspaltung der Isonitrosogruppe erfolgt in gewissen Fällen nun nicht bloß durch Hydrolyse, sondern mit viel besserem Erfolge durch Oxydationsmittel, wobei der stickstoffhaltige Rest als Stickoxydul abgespalten wird. In dieser Richtung ist zuerst das o-Nitrobenzaldoxim untersucht worden, das, früher als Nitrosomethyl-o-nitrobenzol $C_6H_4\langle^{NO_2}_{CH_2NO}$ aufgefaßt, durch Oxydationsmittel wie **Bichromat und Schwefelsäure, Ferrisulfat** oder **Permanganat**, in *o-Nitrobenzaldehyd* übergeht[7]).

$$2\,C_6H_4\langle^{NO_2}_{CH:NOH} + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,C_6H_4\langle^{NO_2}_{CHO} + N_2O + 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

Behandelt man ebenso das o-Amidobenzaldoxim mit etwas weniger als der berechneten Menge **Ferrisulfat** in verdünnter saurer Lösung, so erhält man neben etwas Salicylaldehyd den *o-Amidobenzaldehyd* (0,5 g aus 1,5 g Oxim)[8]).

Später fand Claisen, daß diese Reaktion weit glatter vor sich geht, wenn man die Oxime mit einem Überschuß (1½ Mol.) von **Amylnitrit** erwärmt, wobei sich Stickoxydul entwickelt. Das gebildete Diketon kann man in die Bisulfitverbindung überführen und diese durch Wasserdampfdestillation zerlegen. Da, wie oben erwähnt, gewisse Nitrosoverbindungen durch Amylnitrit entstehen, so kann man in einer Operation die Methylenverbindung in das Keton umwandeln. So geht das Phenyläthylketon in das *Acetylbenzoyl* über:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 + C_5H_{11}\cdot ONO = C_6H_5CO\cdot CO\cdot CH_3 + N_2O + C_5H_{11}\cdot OH$$

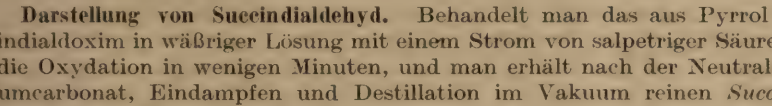
Isonitrosophenylessigester liefert *Benzoylameisensäureester* usw.[9]).

---

[1]) Conrad und Bischoff, A. *209*, 211 (1881).
[2]) Ceresole, B. *16*, 1134 (1883).
[3]) André Meyer, Bl. [4] *9*, 423 (1911), C. *1911*, II, 1815; Curtiss und Tarnowski, Am. *30*, 1264 (1908), C. *1908*, II, 1415.
[4]) Claisen und Manasse, B. *22*, 526 (1889).
[5]) Kalischer, B. *28*, 1518 (1895). [6]) v. Pechmann, B. *20*, 3213 (1887).
[7]) Gabriel, B. *14*, 829, 2336 (1881).
[8]) Gabriel, B. *15*, 2004 (1882). [9]) Manasse, B. *21*, 2176 (1888).

Zur Darstellung von Amylnitrit *leitet man am besten gasförmige salpetrige Säure in erwärmten Amylalkohol. Das bei 94—95° siedende Amylnitrit ist zersetzlich und wird am besten vor dem Gebrauch frisch dargestellt oder wiederholt destilliert. Vor dem Einatmen der Dämpfe hat man sich zu hüten.*

Nach einer weiteren Beobachtung von Claisen läßt sich die Umwandlung oft gut nur durch nascierende salpetrige Säure bewirken. So löst man den Isonitrosocampher in Eisessig und gibt allmählich eine konzentrierte Lösung von 1—1½ Mol. Natriumnitrit hinzu, wobei unter stürmischer Gasentwicklung (N_2O) die Bildung des *Campherchinons* vor sich geht. 60—75% Ausbeute[1]).



Diese Reaktion hat Verwendung gefunden zur Herstellung von aliphatischen *Dialdehyden* und von *Triketonen*.

Darstellung von Succindialdehyd. Behandelt man das aus Pyrrol entstehende Succindialdoxim in wäßriger Lösung mit einem Strom von salpetriger Säure, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten, und man erhält nach der Neutralisation durch Calciumcarbonat, Eindampfen und Destillation im Vakuum reinen *Succindialdehyd*[2]) $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Noch besser vollzieht sich die Umsetzung in absolutem Äther oder auch in wässriger Suspension unter guter Abkühlung bis zur Eisbildung, so bei der Gewinnung des Pimelinaldehyds aus dem zugehörigen Dioxim[3]).

Darstellung von Diphenyltriketon. Leitet man in eine Lösung von Dibenzoylmethan in Äther unter starker Kühlung nitrose Gase ein, saugt die zuerst ausgeschiedene Bisnitrosylverbindung ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein, so bewirkt die noch vorhandene salpetrige Säure die Umwandlung des Oxims zu *Diphenyltriketon* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. p-Nitrodibenzoylmethan gibt in Benzol, ebenso behandelt, quantitativ Nitrodiphenyltriketon[4]).

Eine Reihe von Oximen, die der gewöhnlichen Hydrolyse total widerstehen, sind nur mittels dieser Methode zu Ketonen oxydierbar. Dahin gehört z. B. noch das Isonitroso-benzylacetophenon[4]) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Gasförmige salpetrige Säure *erhält man am bequemsten durch Einwirkung von Salpetersäure (1,3) auf Arsenik; das Gas verdichtet sich bei — 21° zu einer blauen Flüssigkeit.*

Die Entoximierung verläuft in gewissen Fällen noch besser als durch salpetrige Säure durch ein Gemisch von Formaldehyd und conc. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Bisulfit und Eisessig. So kann man Isonitrosohydrindon in 1,2-*Diketohydrinden* verwandeln[5]) und Isonitrosocampher in *Campherchinon*[6]).

Ein vollkommenes Analogon zu der Bildung von Oximen mit Amylnitrit und deren Spaltung bildet die Condensation eben solcher reaktionsfähiger Methylenverbindungen mit Nitrosodimethylanilin und deren Zerlegung, eine

[1]) Claisen und Manasse, B. *22*, 531 (1889); vgl. dazu Manasse, B. *30*, 662 (1897).
[2]) Harries, B. *34*, 1491 (1901).
[3]) v. Braun und Danziger, B. *46*, 107 (1913).
[4]) Wieland und Bloch, B. *37*, 1531 (1904).
[5]) Perkin, Roberts und Robinson, Soc. *101*, 232 (1912), v. Braun und Kirschbaum, B. *46*, 3041 (1913), Steinkopf und Bessaritsch, B. *47*, 2925 (1914).
[6]) Bredt, J. pr. *95*, 66 (1917),

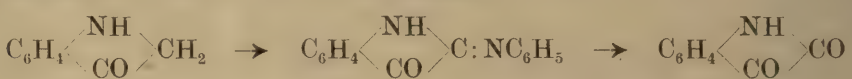
Methode, die unter anderem zur Auffindung der ersten aliphatischen *Triketone* geführt hat.

Man kondensiert z. B. Nitrosodimethylanilin (15 g), in Alkohol (100 g) gelöst, mit Benzylcyanid (11,7 g) in siedender Lösung durch 1 ccm 33%iger Natronlauge, filtriert das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kondensationsprodukt ab und kocht es mit verdünnter Schwefelsäure auf; es scheidet sich glatt *Benzoylcyanid* aus, das bei niederer Temperatur erstarrt.

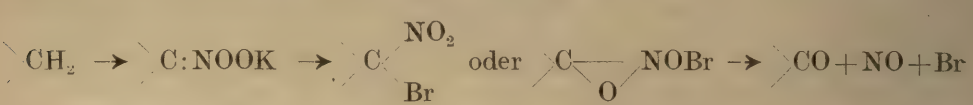
$$C_6H_5C(CN):N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CN + NH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\ ^{1}).$$

Phenylmethylpyrazolon gibt ein Anil, das beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung *Phenyl-methyl-ketopyrazolon* liefert[2]). Acetylaceton geht genau nach demselben Verfahren in das *Triketopentan* $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ über, und ebenso ist auch das *Methylphenyltriketon* erhalten worden[3]).

Auch **Nitrosobenzol** kann verwandt werden. So geht Indoxyl oder Indoxylsäure in Bicarbonatlösung durch eine alkoholische Lösung von Nitrosobenzol in *Isatin-2-anil* über (Ausbeute 52 %), das durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Isatin und Anilin zerfällt[4]):



In analogen Fällen läßt sich die Umwandlung der CH_2-gruppe in CO bewirken, indem man durch Einwirkung von **Salpetersäureester** die Isonitroverbindung bzw. deren Kaliumsalz darstellt, daraus durch Brom das Bromnitroderivat und letzteres nach dem Schema



durch Erhitzen in das Keton überführt. So geht Benzylcyanid in *Benzoylcyanid* über, Fluoren in *Fluorenon*, Phenyl-methyl-pyrazolon (unter Bromierung) in *Bromphenyl-methyl-ketopyrazolon*[5]), Bromnitro-malonester in *Mesoxalsäureester*[6]).

Ferner kann die Gruppe CH_2 durch Bromieren in CBr_2 und durch Behandeln mit Kaliumacetat in $:CBr(C_2H_3O_2)$ verwandelt werden, wonach beim Erhitzen unter Abspaltung von Acetylbromid ein Keton entsteht. So läßt sich Dibenzoylmethan in *Diphenyltriketon* umwandeln[7]).

Eine für sich stehende Oxydation ist die des Piperonals zu dem sog. „*Dichlorpiperonal*" $CO\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CHCl_2$ unter dem Einfluß von **Chlorschwefel,** wobei intermediär das wahre Dichlorpiperonal $CCl_2\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CHO$

[1]) Sachs und Ehrlich, B. *32*, 2344 (1899).
[2]) Sachs und Barschall, B. *35*, 1437 (1902).
[3]) Sachs und Barschall, B. *34*, 3047 (1901); *35*, 3307 (1902).
[4]) Pummerer und Göttler, B. *42*, 4269 (1909).
[5]) Wilh. Wislicenus u. s. Schüler, B. *41*, 3340, 4131, 4169 (1908), Wislicenus und M. Fischer, B. *43*, 2239 (1910), Wislicenus und Göz, B. *44*, 3491 (1911).
[6]) Willstätter und Hottenroth, B. *37*, 1775 (1904).
[7]) v. Pechmann, B. *22*, 852 (1889).

entsteht. Unter bestimmten Bedingungen wird beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes Protocatechualdehyd-carbonat $CO\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CHO$ erhalten[1]).

IX. CHOH ⟶ CO.

1. Einwertige aliphatische, aromatische und cyclische Alkohole (S. 41).
2. Basische Alkohole und Oxydihydrobasen → Ketobasen (S. 43).
3. Mehrwertige Alkohole, auch cyclische → Ketonalkohole (S. 46).
4. Ketonalkohole, Aldehydalkohole → Diketone, Ketonaldehyde (S. 47).
5. Ein- und mehrbasische Oxysäuren → Ketosäuren (S. 49).
6. Oxydation der Gruppe $>CH\cdot NH_2$ zu $>CO$ (S. 50).

I. Einwertige aliphatische, aromatische und cyclische Alkohole.

Die Methode der Oxydation primärer Alkohole zu Aldehyden mittels **Dichromat und Schwefelsäure** wurde von Beckmann auf ringförmige Terpenalkohole übertragen und speziell zuerst am Menthol (s. u.) durchgeführt.

Das Chromsäuregemisch *führt seit der Zeit auch den Namen Beckmannsche Mischung. Man stellt sie her, indem man 60 g Kaliumdichromat (1 Mol.) mit 80 g konz. Schwefelsäure (4 Mol.) und 270 g Wasser mischt. Die analoge Kilianische Mischung*[2]) *enthält statt des Kaliumsalzes 60 g krystallisiertes Natriumdichromat; beides sind 10%ige Chromsäurelösungen. Häufig wird ein Überschuß von Schwefelsäure angewandt, zuweilen weniger als die berechnete Menge (s. u.). Da 294 g Dichromat (1 Mol.) 48 g Sauerstoff entsprechen, so enthalten 100 g obiger Mischung 2,4 g wirksamen Sauerstoff: 2 CrO_3 (200) = Cr_2O_3 + 3 O (48). An Stelle des Kaliumdichromats wird heute oft das in Wasser und auch in Eisessig erheblich leichter lösliche Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7$, 2 H_2O (Mol. Gew. 298) angewandt. Als Lösungsmittel für organische Verbindungen empfiehlt sich besonders Eisessig, der auch von Chromsäure nicht angegriffen wird.*

Oxydation von Dichlorhydrin zu Dichloraceton. Man verfährt z. B. folgendermaßen: 100 g Dichlorhydrin werden mit 80 g sehr feingepulvertem Kaliumdichromat auf einmal zusammengebracht, dazu 120 g konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 150 g Wasser, langsam zugegeben unter Kühlung mit Eiswasser. Das Reaktionsprodukt wird mit Bisulfit ausgeschüttelt und gibt 50 g reines *Dichloraceton*[3]).

$$CH_2Cl\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$$

Darstellung von o-Methoxyacetophenon und o-Methoxybenzophenon. 15 g o-Methoxyphenyl-methylcarbinol $C_6H_4(OCH_3)\cdot CHOH\cdot CH_3$ werden mit 30 g Dichromat, 25 g konz. Schwefelsäure und 150 g H_2O oxydiert. Gute Ausbeute an *o-Methoxyacetophenon*[4]). Ähnlich werden 105 g rohes o-Methoxybenzhydrol mit 200 g Dichromat, 165 ccm konz. Schwefelsäure und 950 g Wasser unter heftigem Turbirieren bei einer Temperatur von höchstens 50° glatt oxydiert zu *o-Methoxybenzophenon*, 90—95% Ausbeute[5]).

Fluorenol $C_6H_4\cdot C_6H_4>CHOH$ geht schon durch wäßrige Chromsäurelösung leicht in *Fluorenon* $C_6H_4\cdot C_6H_4>CO$ über[6]).

[1]) Pauly, B. *42*, 420 (1909), Schimmel u. Co., D. R. P. 165727 (1906).
[2]) Kiliani, Ber. *34*, 3564 (1901). [3]) Erlenbach, A. *269*, 325 (1892).
[4]) Klages und Eppelsheim, B. *36*, 3584 (1903).
[5]) Stoermer und Friderici, B. *41*, 332 (1908).
[6]) Barbier, A. ch. [5] *7*, 504 (1876).

Sekundäre Alkohole sind durch ein eigenartiges Verfahren **bei Gegenwart von Basen,** wie Piperidin, durch **Formaldehyd** in Ketone überführbar, so der Isopropylalkohol in *Aceton*. Vgl. Oxyd. Gr. IV, 2 und IX, 2.

Eine besondere Oxydationsmethode führt beim Cholesterin $C_{27}H_{45} \cdot OH$ zu dem zugehörigen Keton, dem *Cholestenon* $C_{27}H_{44}O$.

Oxydation von Cholesterin zu Cholestenon. Man schmilzt den Alkohol in einem weiten Reagensglas (Metallbadtemperatur 280—300°) und trägt den fünften Teil feinpulveriges **Kupferoxyd** in 3—4 Portionen ein. Nach 20—25 Minuten schüttelt man das ausgegossene Reaktionsprodukt zweimal mit je 25 ccm wasserfreiem Methylalkohol durch und behandelt die Lösung in der Kälte mit Tierkohle. Aus dem Filtrat erhält man beim Eindunsten im Vakuum das kryst. Keton, 65% Ausbeute[1]).

Dieselbe Methode führt beim Borneol quantitativ zum *Campher*, wenn man die Dämpfe des ersteren über auf 250—300° erhitztes Kupferoxyd leitet[2]).

Um die Alkohole Borneol und Isoborneol zu *Campher* zu oxydieren, sind die verschiedenartigsten Oxydationsmittel in Anwendung gebracht worden, deren Wirkung für die technische Gewinnung des künstlichen Camphers von Bedeutung ist. Die Oxydation gelingt mit Salpetersäure oder Chromsäure[3]) nicht mit guter Ausbeute. **Permanganat** oxydiert in Eisessiglösung[4]), aber nach den Angaben von Schering (D. R. P. 157 590 [1905]) ebenfalls nur mit geringem Erfolge; gut dagegen in Benzollösung, wenn das Oxydationsmittel in verdünnter wäßriger saurer Lösung angewandt wird (B. A. S. F., D. R. P. 197 161 [1904]). Auch in alkalischer Lösung gelingt die Oxydation, was für die Konstitutionsfrage der Isomeren von großer Bedeutung sein dürfte, da saure Mittel eine Umlagerung bewirken können. Diese Oxydation des Isoborneols (in Benzollösung) durch alkalisches Permanganat erfordert aber für 40 g des Alkohols vierwöchiges Schütteln[5]); löst man jedoch das Isoborneol in Aceton, so werden 20 g Isoborneol oder Borneol durch 15 g Permanganat bei 5—6 tägigem Stehen oxydiert, beide mit gleicher Ausbeute[6]).

Sehr glatt oxydiert sich die Oxyapocamphansäure (5 g) zur *Ketopinsäure* (4 g), wenn man in alkalischer Lösung eine 0,5 %ige Permanganatlösung unter Durchleiten von Kohlensäure einwirken läßt[7]).

Sehr glatt erfolgt auch die Oxydation des Borneols durch **Chlorwasser**[8]), **salpetrige Säure**[8]), **Manganisulfat**[9]) oder **Benzaldehydnitrat** bzw. **Campher-nitrat**[10]).

Schüttelt man 15,4 T. Borneol oder Isoborneol, in 16 T. Benzol gelöst, mit einer Lösung von 7,1 T. Chlor in 900 T. Wasser, so erhält man nach dem Abdestillieren des Benzols quantitative Ausbeute an Campher[8]). Ebensogut gelingt die Oxydation durch

[1]) Diels und Abderhalden, B. *37*, 3099 (1904), Windaus und Adamla. B. *44*, 3056 Anm. 1 (1911). [2]) Aloy und Brustier, Bl. [4] *9*, 733 (1911).
[3]) Bertram und Walbaum, J. pr. *49*, 1 (1894).
[4]) Semmler, B. *33*, 3430 (1900). [5]) Majewski, Diss. Leipzig 1898.
[6]) Bredt, Wüllnerfestschrift S. 119, Teubner 1905.
[7]) Bredt und May, Ch. Z. *34*, 65 (1910), C. *1910*, I, 742.
[8]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 177290, 177291, 179738 (1906), 182300 (1907).
[9]) Lang, D. R. P. 166357 (1906). [10]) Shukoff, D. R. P. 206695 (1909).

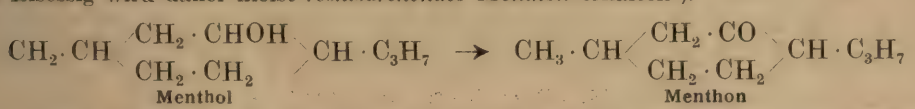
salpetrige Säure. Man leitet in Isoborneol (oder Borneol) Stickstofftrioxyd, bis alles verflüssigt ist und die Lösung grünblau aussieht. Nach einiger Zeit entweichen Stickoxyde, die Temperatur darf dabei nicht über 70° steigen. Gießt man dann in Wasser, so scheidet sich *Campher* in einer Ausbeute an 95% ab.

Wirkungswert des Chlorwassers. *Bei 9—10° gesättigtes Chlorwasser enthält 0,87 Gewichtsprozent Chlor. Es entsprechen also 100 ccm dieses Chlorwassers nach* $Cl_2\ (71) + H_2O\ (18) = 2\ HCl\ (73) + O\ (16)$: *0,19 g Sauerstoff.*

Zur Herstellung des ***Benzaldehyd-*** *oder* ***Camphernitrats*** *löst man Benzaldehyd* (106 T.) *oder Campher* (152 T.) *in* 70 T. *rauchender Salpetersäure* (49 *Bé.*), *kühlt auf* —10° *ab und saugt das krystallinische Nitrat ab.*

Um die gesättigten cyclischen Alkohole der Menthongruppe zu oxydieren, verfährt man nach Beckmann folgendermaßen:

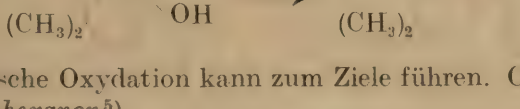
Darstellung von Menthon. Zu einer Lösung von 60 g Bichromat (1 Mol.) und 50 g Schwefelsäure (2,5 Mol.) in 300 g Wasser werden bei 30° auf einmal 45 g Menthol (3 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung färbt sich zuerst schwarz und dann bei 55°, wo man die Temperatur hält, braun und das *Menthon* scheidet sich ab. Man nimmt es mit Äther auf, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Bei diesem Verfahren, das zum *Linksmenthon* führt, enthält die Oxydationsmischung viel weniger Schwefelsäure, als sich für das Bichromat berechnet, weil jeder Überschuß freier Säure wegen der invertierenden Wirkung auf das optisch aktive Keton vermieden werden muß. In Eisessig wird daher meist *rechtsdrehendes Menthon* erhalten[1]).



Menthol — Menthon

Das isomere Tetrahydrocarveol (11 g) löst man im dreifachen Volumen Eisessig und oxydiert es mit 6 g Chromsäure, in wenig Eisessig gelöst, zum *Carvomenthon*[2]) und ebenso das Thujamenthol zum *Thujamenthon*[3]).

Auch durch **Mercuriacetat** in Eisessig scheinen sich ähnliche Oxydationen gut ausführen zu lassen. So liefert 1,5,5-Trimethyl-Δ^6-cyclohexenol-2 recht glatt *Trimethyl-cyclohexenon*[4]).



Auch anodische Oxydation kann zum Ziele führen. Cyclohexanol liefert recht glatt *Cyclohexanon*[5]).

Über den katalytischen Zerfall sekundärer Alkohole in Ketone und Wasserstoff vgl. den analogen Vorgang bei $CH_2OH \rightarrow CHO$ (S. 21). Nach diesem Verfahren geht Borneol beim Erhitzen mit Nickelpulver und bei Gegenwart von Natron zu 80—96 % in *Campher* über[6]).

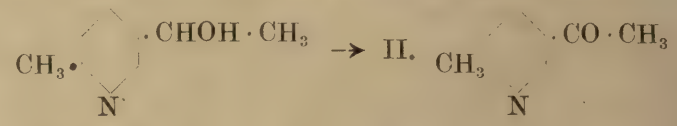
2. Basische Carbinole, Oxydihydrobasen → Ketobasen.

Bei Alkoholen, die zugleich Basen sind, wird sich die Wahl des Oxydationsmittels ganz der Natur der Base anzupassen haben, je nachdem diese gegen Säuren oder Alkalien oder als primäre, sekundäre, tertiäre Base gegen

[1]) Beckmann, A. *250*, 325 (1889).
[2]) Wallach, A. *277*, 133 (1893).
[3]) Wallach, A. *286*, 104 (1895).
[4]) Bougault, C. r. *150*, 534 (1910).
[5]) Fichter und Stocker, B. *47*, 2016 (1914).
[6]) Schering, D. R. P. 271147, 271157 (1914).

Oxydationsmittel mehr oder weniger empfindlich ist. Aus der nicht sehr umfangreichen Literatur seien folgende Fälle mitgeteilt.

Ohne Schwierigkeit gehen Alkohole der Pyridinreihe in Ketone über. Das Picolylmethylalkin (I) läßt sich in Eisessiglösung leicht beim Erhitzen mit **Chromsäure-Eisessig** zum *Picolylmethylketon* (II) oxydieren, das man durch Natronlauge in Freiheit setzt und mit Wasserdämpfen übertreibt[1]):

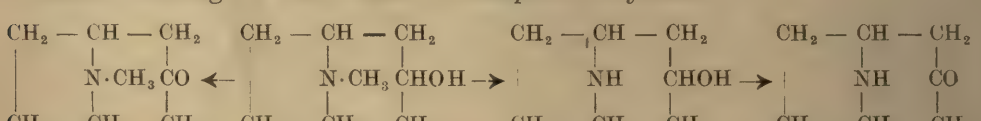


p-Nitrophenyl-α-picolylalkin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$ gibt genau so das entsprechende Keton[2]) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. Das gegen Säuren sehr empfindliche Codein gibt bei der Oxydation zum *Codeïnon* daher in saurer Lösung, etwa durch Bichromat und Schwefelsäure schlechte Ausbeuten.

Man löst 32 g Codein in 1500 g Aceton und gibt 16 g Permanganat in 2—3 Stunden hinzu. Danach wird vom Braunstein abfiltriert und die auf ca. 1 Liter abgedampfte Lösung zweimal mit 400 ccm Äther ausgezogen. Die aus dem Äther hinterbleibenden Krystalle des *Codeïnons* werden aus Essigester umkrystallisiert[3]).

Die Oxydation der sekundären Carbinolgruppe in den Chinabasen (Cinchonin, Cinchonidin, Hydrocinchonin, Chinin und Chinidin) erfolgt am besten durch Chromsäure in 33 %iger Schwefelsäure bei 30—50°[4]), wobei z. B. *Cinchoninon* entsteht.

Interessant ist das Verhalten des Tropins gegen Oxydationsmittel. In saurer Lösung wird es als Alkohol zum Keton *Tropinon* oxydiert, während in alkalischer Lösung durch Permanganat die Carbinolgruppe nicht angegriffen wird, sondern Elimination des Methyls am tertiären Stickstoffatom stattfindet. Die dabei erhaltene sekundäre Base *Tropigenin* läßt sich durch Chromsäure in saurer Lösung zu dem Keton *Nortropinon* oxydieren



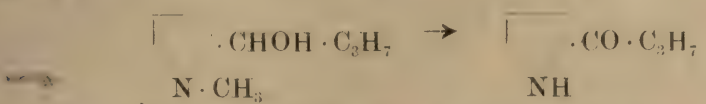
Die Oxydation zum *Tropinon* vollzieht sich in 20%iger Schwefelsäure durch 4%ige **Permanganatlösung** und liefert etwa 28% Ausbeute an Keton. Mit ähnlichem Erfolge läßt sich das Tropin auch durch **Bleisuperoxyd und Schwefelsäure** oxydieren[5]).

Darstellung von Tropinon und n-Methylgranatonin. Weit besser arbeitet man aber in präparativer Hinsicht in Eisessig mit der genau berechneten Menge Chromsäure auf dem Wasserbad und entzieht das Keton nach der Neutralisation durch Natron durch wiederholtes Ausäthern[6]). Genau so verhält sich das obige Tropigenin[7]) und das Ringhomologe des Tropins, das n-Methylgranatolin, das leicht durch Beckmannsche Mischung in das entsprechende Keton, das Pseudopelletierin oder n-*Methylgranatonin* übergeht[8]).

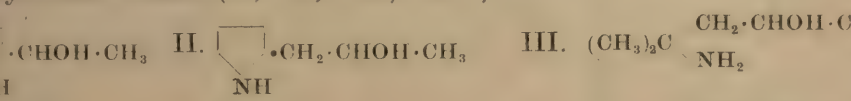
---

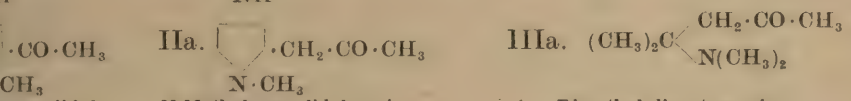
[1]) Knudsen, B. *28*, 1765 (1895). [2]) Knick, B. *35*, 1165 (1902).
[3]) Knorr und Ach, B. *36*, 3070 (1903).
[4]) Rabe, B. *40*, 3656 (1907), A. *364*, 330 (1909).
[5]) Willstätter, B. *33*, 1169 (1900). [6]) Willstätter, B. *29*, 397 (1896).
[7]) Willstätter, B. *29*, 1581 (1896).
[8]) Ciamician und Silber, B. *29*, 490 (1896).

In ähnlicher Weise wie das Tropin in Nortropinon übergeht, wird auch bei anderen Aminoalkoholen in einer Operation durch **Chromsäure in Eisessig** gleichzeitig die Methylgruppe aboxydiert und die Gruppe CHOH in CO übergeführt[1]), z. B.



Die Oxydation von sekundären Alkoholen basischer Natur zu Aminoketonen erfolgt in gewissen Fällen (vgl. Gruppe IV, 1) äußerst glatt durch Erhitzen in salzsaurer Lösung mit überschüssigem **Formaldehyd** im Rohr auf 115—120°, wobei primäre und sekundäre Aminogruppen gleichzeitig methyliert werden. Nach diesem Verfahren gehen die beiden Pyrrolidylalkohole (I und II), sowie das Diacetonalkamin (III) quantitativ in die entsprechenden N-methylierten Ketone (Ia, IIa, IIIa) über[2]):

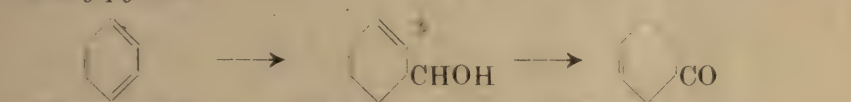




N-Methyl-pyrrolidyl-methylketon — N-Methyl-pyrrolidyl-aceton — Dimethyl-diacetonamin

Die Oxydation der Carbinolgruppe bleibt aus, wenn man gleichzeitig Ameisensäure zusetzt, die bei dem Verfahren zu Kohlensäure oxydiert wird[3]).

Durch Einwirkung von Natronlauge auf die Jodalkylate cyclischer Basen entstehen Ammoniumhydroxyde, die sich zu Oxydihydrobasen umlagern. Diese können durch **Ferricyankalium** zu *Ketobasen* oxydiert werden. Methylpyridiniumhydroxyd liefert so zunächst Methyloxydihydropyridin und dann *N-Methylpyridon*:



Methylpyridiniumhydroxyd — Methyloxydihydropyridin — N-Methylpyridon

Darstellung von n-Methylpyridon u. a. Man trägt z. B. eine mäßig konzentrierte Lösung von Pyridinjodmethylat in Natronlauge ein, die die genau berechnete Menge Ferricyankalium enthält, fügt festes Natriumhydroxyd hinzu und schüttelt mit Äther oder Benzol aus. Man enthält in guter Ausbeute das bei 250° siedende n-*Methylpyridon*. Ebenso glatt erhält man n-*Methyl-α-chinolon*, n-*Methyl-α-isochinolon*, n-*Methylacridon* und zahlreiche andere NO_2- und Br-substituierte *Chinolone*[4]).

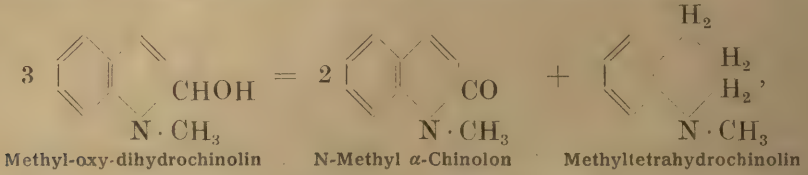
Löslichkeit und Wirkung des Ferricyankaliums. *100 T. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 40 T. Ferricyankalium (Mol.-Gew. 329). In alkalischer Lösung wirkt es nach der Gleichung* $2\,K_3Fe(CN)_6\,(658) + 2\,KOH\,(112) = 2\,K_4Fe(CN)_6\,(736) + O\,(16) + H_2O\,(18)$. *Es entsprechen also 66 g Ferricyankalium 1,6 g Sauerstoff.*

Noch besser gelingt die Umwandlung durch **elektrolytische Oxydation** unter Verwendung von Eisenblechen als Elektroden und etwas **Ferricyan-**

[1]) Heß, Eichel und Uibrig, B. *50*, 358, (1917).
[2]) K. Heß, B. *46*, 4104 (1913).
[3]) Heß, Eichel und Uibrig, B. *50*, 344 (1917).
[4]) Decker, J. pr. *47*, 28 (1893).

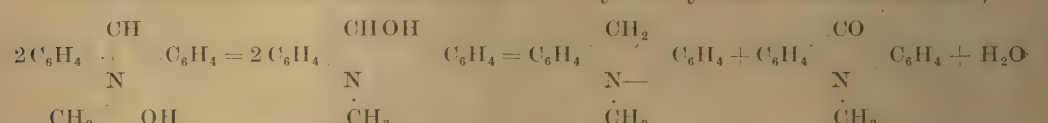
kalium als Katalysator in alkalischer Lösung. Aus 10 g Pyridin entsprechendem N-Methylpyridiniumsulfat erhält man 10 g reines *N-Methylpyridon* bzw. *N-Methylchinolon*[1]).

Die Chinolone usw. entstehen auch ohne Oxydationsmittel beim Versetzen des Jodmethylats mit Natronlauge und Destillieren des Produkts mit Wasserdämpfen durch partielle Selbstoxydation und -reduction, wobei der frei werdende Wasserstoff Alkyltetrahydrochinoline bildet:



Methyl-oxy-dihydrochinolin — N-Methyl α-Chinolon — Methyltetrahydrochinolin

während in der Pyridinreihe neben den Pyridonen Dihydropyridine und in der Acridinreihe neben den Acridonen N-Alkyl-dihydroacridine entstehen[2]):



Acridinmethylhydroxyd — N-Methyl-oxydihydroacridin — N-Methyl-Dihydroacridin — N-Methylacridon

Die Oxydation zu Chinolonen bzw. Acridonen gelingt auch in gewissen Fällen durch den **Luftsauerstoff** bei Gegenwart von **Platinasbest,** oder beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Alkali oder durch **Wasserstoffsuperoxyd**[3]).

3. Mehrwertige Alkohole → Ketonalkohole bzw. Diketone.

Mehrwertige Alkohole lassen sich nach verschiedenen Methoden in Ketonalkohole überführen. Schon durch Salpetersäure oder Platinmohr gelingt es, Mannit in *Fructose* zu verwandeln[4]). Besser gelingt die Oxydation nach der Methode von Fenton (vgl. $CH_2OH \rightarrow CHO$) durch Behandeln mit 30%igem **Wasserstoffsuperoxyd und einer konzentrierten Ferrosulfatlösung** unter Eiskühlung. So geht d-Arabit in eine *Araboketose* über, die durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin als Methylphenylosazon isolierbar ist, ein Produkt, das aus Arabinose selbst nicht zu erhalten ist[5]). Die beste Oxydationsmethode ist die von E. Fischer für Aldosen zuerst angewandte mittels **Bleisuperoxyd und verdünnter Salzsäure** (sp. G. 1,095) unter Kühlung. Die entstehenden Ketosen werden ebenfalls am sichersten durch die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin erkannt und isoliert. Xylit liefert so *Xyloketose*, Adonit *Riboketose*, Dulcit i-*Tagatose*[6]). Nur Erythrit wird besser nach der Fentonschen Methode in *Erythrulose* übergeführt.

Mannit läßt sich durch **nitrose Gase** bei Gegenwart von **Ferrosalzen** als Katalysator zu Fructose (und Mannose) oxydieren[7]).

[1]) O. Fischer und Neundlinger, B. *46*, 2544 (1913); O. Fischer und Chur, J. pr. *93*, 363 (1916).
[2]) Decker, B. *36*, 2568 (1903); Pictet und Patry, B. *35*, 2534 (1902).
[3]) A. Kaufmann und Albertini, B. *42*, 2006, 3784 (1909).
[4]) Dafert, B. *17*, 228 (1884). [5]) Neuberg, B. *35*, 962 (1902).
[6]) Neuberg, B. *35*, 2626 (1902).
[7]) Votoček und Kranz, C. 1919, III, 813.

Endlich lassen sich Ketosen nach einem sehr interessanten biochemischen Verfahren darstellen, mit Hilfe des sogenannten Sorbosebakteriums, Bacterium xylinum, nach Bertrand[1]).

Darstellung von Ketosen mittels des Bakterium xylinum Brown. Um Sorbit z. B. in *Sorbose* überzuführen, verfährt man folgendermaßen: Vogelbeersaft (spez. Gew. 1,05—1,06) impft man, nachdem die alkoholische Gärung der vergärbaren Zucker vollendet ist, mit einer Reinkultur von Bacterium xylinum, läßt bei 30° stehen, bis das Maximum des Reduktionsvermögens erreicht ist, klärt mit Bleiacetat, fällt alles Blei durch Schwefelsäure genau aus und konzentriert das neutrale Filtrat im Vakuum. Ausbeute bis 80% des vorhandenen Sorbits. Zweckmäßig kann man natürlich auch reinen Sorbit verwenden[2]). Mannit ist auf diese Weise in *Fructose* überführbar, Arabit in l-*Araboketose*[3]), Erythrit in *Erythrulose*[4]) und für die Gewinnung reinen *Dioxyacetons* aus Glycerin ist die Methode von präparativer Bedeutung.

Oxydation des Glycerins zu Dioxyaceton. Eine 5—6% Glycerin enthaltende Fleischbrühe wird mit dem Sorbosebakterium behandelt und die Kultur bei dem Maximum des Reduktionsvermögens unterbrochen. Man preßt ab, konzentriert das Filtrat im Vakuum, versetzt den gummiartigen Rückstand mit einem Gemisch von 5—6 Vol. Alkohol und 2 Vol. Äther, dampft ein und saugt die krystalline Masse ab. Aus 100 g Glycerin $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ erhält man 20—25 g krystallisiertes (bimolekulares) *Dioxyaceton*[5]) $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Nach der älteren Methode von E. Fischer läßt sich dasselbe Keton gewinnen durch die Einwirkung dampfförmigen Broms auf die trockne Bleiverbindung des Glycerins[6]).

Die cyclischen Zuckerarten der Inositgruppe sind bisher noch nicht in einfache Ketone überführbar gewesen. Quercit gibt beim Behandeln mit Brom und Wasser ein Produkt, das vielleicht ein Diketon oder Ketonalkohol ist, da es mit Phenylhydrazin ein Osazon liefert[7]). Inosit, ebenso wie der offenbar stereoisomere Cocosit, werden durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat oxydiert zu *Rhodizonsäure*[8]) $C_6(OH)_2:O_2:O_2$.

Das Glycol $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ läßt sich durch vorsichtige Oxydation mit **Salpetersäure** (1.36) unter Eiskühlung in einen Ketonalkohol und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade in das Diketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ *Phenylmethylglyoxal* überführen[9]).

Durch **Brom im Sonnenlicht** gehen Glycole in Diketone über, so Dimethyl-äthylenglycol in *Diacetyl*[10]).

4. Ketonalkohole, Aldehydalkohole → Diketone, Ketonaldehyde.

Alle α-Oxyaldehyde, α-Oxyketone und die entsprechenden α-gebromten und amidierten Aldehyde und Ketone werden durch **Phenylhydrazin** oxydiert:

$$\begin{matrix} -CHOH \\ | \\ -CO \end{matrix} + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = \begin{matrix} -C:N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ -C:N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O + H_2$$

Der frei werdende Wasserstoff wird von einer dritten Molekel Phenylhydrazin gebunden, das in Anilin und Ammoniak gespalten wird. Man er-

[1]) Bertrand, C. r. *122*, 900 (1896), C. 1896, I, 1201.
[2]) Lobry de Bruyn, R. *19*, 3 (1900).
[3]) Bertrand, C. r. *126*, 762 (1898). [4]) Bertrand, Bl. [3] *23*, 681 (1900).
[5]) Bertrand, C. r. *126*, 984 (1898) und *129*, 341 (1899).
[6]) E. Fischer, B. *21*, 2635 (1888).
[7]) Kiliani und Schäfer, B. *29*, 1765 (1896).
[8]) Hugo Müller, Soc. *91*, 1767 und 1780 (1907).
[9]) Zincke und Zahn, B. *43*, 849 (1910).
[10]) Ciamician und Silber, B. *48*, 195 (1915).

wärmt die betreffende Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin, das in 50%iger Essigsäure klar gelöst ist, bis zur Abscheidung des entstandenen schwer löslichen *Osazons* auf dem Wasserbade, das dann durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure gespalten werden kann:

$$\begin{matrix} -C:N_2HC_6H_5 \\ | \\ -C:N_2HC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} -CO \\ \\ -CO \end{matrix} + 2\,NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren für die Zuckerarten[1]).

Darstellung von Osazonen. Man erhitzt z. B. 1 T. Glucose mit 2 T. Phenylhydrazin, 2 T. 50%iger Essigsäure und 20 T. Wasser etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade, wonach die Menge des ausgeschiedenen *Glucosazons* 85—90% der angewandten Glucose beträgt. Fructose liefert dasselbe Osazon. Erhitzt man das aus Phenylhydrazin und Benzoylcarbinol leicht erhältliche Hydrazon $C_6H_5 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2OH$ in wäßrig alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin mehrere Stunden im Rohre, so entsteht das *Phenylglyoxalosazon* $C_6H_5 \cdot C(:N_2HC_6H_5) \cdot CH(N_2HC_6H_5)$.

Über die Oxydation der Ketosen zu Osazonen mittels α-Methylphenylhydrazin vgl. Oxyd. Gr. IV, 5.

Die Spaltung der Osazone erfolgt außerordentlich leicht durch starke Säuren, doch sind die entstehenden Ketonaldehyde (Osone) oder Diketone nicht immer in einfacher Weise zu isolieren. Bei den Zuckerarten können die Bleiverbindungen der Osone zur Reingewinnung benutzt werden[2]).

Eine direkte Oxydation der Aldosen zu *Osonen* ist mit Hilfe von **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat** ausführbar; beispielsweise ist Galactose so in das *Galactoson* übergeführt worden, doch geht die Oxydation leicht weiter[3]).

Die Oxydation einfacher Ketonalkohole, die besonders in der aromatischen Reihe leicht zugänglich sind, zu *Diketonen* erfolgt nach verschiedenen Methoden. Benzoin $C_6H_5CO \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ wird beim Erwärmen mit 2 T. starker **Salpetersäure** (1,41) auf dem Wasserbade in 1—2 Stunden vollständig zu *Benzil* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ oxydiert[4]). Auch in der Kälte schon erfolgt die Oxydation, z. B. durch **Fehlings Lösung**[5]).

Beim Anisoin $C_{16}H_{16}O_4$ führt **Salpetersäure** die Oxydation zu *Anissäure* $C_6H_4\begin{matrix} COOH\ (1) \\ (OCH_3)\ (4) \end{matrix}$ herbei; man muß daher eine heiße Lösung von Anisoin in der fünffachen Menge Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen möglichst konzentrierten **Kupferlösung** versetzen, gibt dann das doppelte Volumen Wasser hinzu und löst den Kupferniederschlag durch konzentrierte Salzsäure[6]). Ähnlich muß das Benzfuroin zu *Benzfuril* oxydiert werden, da andere Mittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, nicht brauchbar sind.

Alkalische Kupferlösung (Fehlings Lösung) *wird hergestellt, indem man 1) 34,64 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ zu 500 ccm auflöst und 2) ebenso 173 g Seignettesalz sowie 50 g Natronhydrat zu 500 ccm und vor dem Gebrauche gleiche Volumina von 1) und 2) mischt. Diese Lösung ist ursprünglich so eingestellt, daß 20 ccm davon 0,1 g Traubenzucker ent-*

[1]) E. Fischer, B. *17*, 579 (1884); *20*, 821 (1887).
[2]) E. Fischer, B. *22*, 88 (1889).
[3]) Morrell und Crofts, Soc. *77*, 1219 (1900).
[4]) Zinin, A. *34*, 188 (1840). [5]) E. Fischer, A. *211*, 215 (1882).
[6]) Boesler, B. *14*, 327 (1881); Mason und Dryfoos, Soc. *63*, 1301 (1893).

sprechen. 1 l des Gemisches ist gleich 1,11 g Sauerstoff. Für manche Zwecke kann das Alkali durch andere sehr schwach oder kaum basisch reagierende Stoffe ersetzt werden, durch Soda, Bicarbonat, Ammoniak, Trimethylamin usw., Natriumphosphat, Magnesia[1]*). Für andere Zwecke kann das Alkali auch fortbleiben.* ***Kupferacetatlösung,*** *13,2 g krystallisiertes Kupferacetat in 200 ccm 1%iger Essigsäure, oxydiert z. B. Glucose rasch beim Kochen*[2]*).*

Oxydation des Furoins zu Furil. Um das empfindliche Furoin $C_4H_3O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$ zu *Furil* $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$ zu oxydieren, löst man es in der zwölffachen Menge heißen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlags eben erforderliche Menge Natronlauge hinzu (Furoin ist eine schwache Säure), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und leitet bei 0° **Luftsauerstoff** hindurch, bis die Lösung schmutzigbraun geworden, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um[3]).

Der cyclische Ketonalkohol Oxanthron $C_6H_4 \begin{< CO \\ CHOH \end> C_6H_4$ wird, ähnlich wie die α-Oxyketone durch Phenylhydrazin, durch **Hydroxylamin** in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure und Erhitzen auf 160—170° oxydiert und in *Anthrachinonoxim* $C_6H_4 \begin{< C(:NOH) \\ C(:NOH) \end> C_6H_4$ übergeführt[4]). Ebenso wird Triphenylvinylalkohol durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol zu einem Keton oxydiert[5]):

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2C \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ H \end{matrix} + O = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C \cdot OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix} + H_2O$$

Über eine analoge Wirkung des Hydroxylamins in salzsaurer Lösung, das in der anorganischen Chemie z. B. auf Ferrisalze reduzierend wirken kann[6]), vgl. bei XII. Oxydation zu Chinonen (S. 65).

5. Ein- und mehrbasische Oxysäuren → Ketosäuren.

Von den aliphatischen Oxysäuren läßt sich die Milchsäure $CH_3CH(OH)COOH$ zu *Brenztraubensäure* $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ oxydieren, wenn man ihr Calciumsalz (20 g) in wäßriger Lösung (1 l Wasser) mit 4%iger **Permanganatlösung** (200 ccm) in der Kälte behandelt. Man übersättigt die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure, schüttelt die *Ketosäure* mit Äther aus und destilliert sie[7]).

Mit guter Ausbeute ist ebenso auch Mandelsäure in *Benzoylameisensäure* überführbar[8]) und o-Nitromandelsäure in *o-Nitrobenzoylameisensäure*, während p-Nitromandelsäure so nicht in die Ketosäure zu verwandeln ist[9]). Ferner gelingt die Oxydation durch **Bromwasser** im Sonnenlicht. Milchsäure wird nach zwei Tagen zu 35% in *Brenztraubensäure* verwandelt, Weinsäure in *Formylglyoxylsäure*, Mandelsäure in *Benzoylameisensäure*[10]).

Mandelsäure bildet beim Behandeln mit **Salpetersäure** neben kleinen Mengen Benzoësäure wesentlich *Benzoylameisensäure* $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$[11]).

[1]) Schaer, Z. anal. Ch. *42*, 2 (1903). [2]) Barfoed, Z. anal. Ch. *12*, 27 (1873).
[3]) E. Fischer, A. *211*, 221 (1882). [4]) E. v. Meyer, J. pr. *29*, 497 (1884).
[5]) Biltz, A. *296*, 249 (1897). [6]) Haber, B. *29*, 2444 (1896).
[7]) Beilstein und Wiegand, B. *17*, 840 (1884).
[8]) Acree, Am. *50*, 389 (1914), C. *1914*, I, 1830.
[9]) Heller, B. *44*, 2419 (1911), *46*, 283 (1913).
[10]) Ciusa und Piergallini, C. *1914*, II, 1099; R. A. L. [5] *23*, I, 821.
[11]) Zincke und Hunäus, B. *10*, 1489 (1877).

Die Überführung der Milchsäure in die Ketonsäure läßt sich auch durch Schütteln mit **Luftsauerstoff** und **Palladiummohr** bewirken[1]).

Allgemein werden die Oxysäuren und Polyoxysäuren nach der Methode von Fenton zu Ketonsäuren (oder deren Umwandlungsprodukten) oxydiert, wenn man sie mit **Wasserstoffsuperoxyd** behandelt **bei Gegenwart von Ferrosulfat.** Statt des Peroxyds können auch andere Mittel wie Chlor, Brom, Hypochlorit usw., doch mit geringerem Erfolge, verwandt werden. Die Menge des katalytisch wirkenden Ferrosalzes ist meist ohne wesentlichen Einfluß; doch soll es vor dem Peroxyd zugesetzt werden, von dem so viel verwandt wird, daß einem CHOH ein H_2O_2 entspricht. Mit besonders guter Ausbeute und sehr leicht erfolgt die Oxydation bei Verbindungen, die die Gruppe CHOH—CHOH enthalten. Die Fentonsche Reaktion tritt nicht ein bei Essig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Fumar-, Maleïnsäure, leicht dagegen bei Glycol-, Milch-, Äpfel-, Wein-, Citronen-, Schleim-, Zuckersäure.

Oxydation von Äpfelsäurn zu Oxalessigsäure. Man löst z. B. Äpfelsäure (I) in wenig Wasser, fügt $^1/_8$ Mol. eines Ferrosalzes hinzu, kühlt in der Kältemischung ab und gibt genau ein Mol. Wasserstoffsuperoxyd, eisgekühlt, hinzu. Dann wird unter weiterer guter Kühlung $^1/_{10}$ Vol. konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und wiederholt mit Äther die Lösung ausgeschüttelt. Man erhält 22% Ausbeute an reiner *Oxalessigsäure* (II)[2])

$$\text{I. } COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{II. } COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Um Weinsäure (I) in Dioxymaleïnsäure (II) überzuführen

$$\text{I. } COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow \text{II. } COOH \cdot C(OH) : C(OH) \cdot COOH$$

verfährt man folgendermaßen:

Man löst Weinsäure (I) in wenig Wasser, fügt eine Spur Ferrosalz oder Ferrum reductum ($^1/_{250}$ des Gewichts der Weinsäure) zu, kühlt durch Eis und gibt in kleinen Mengen 1 Mol. Hydroperoxyd hinzu, bis die auftretende dunkelviolette Farbe 2—3 Minuten bestehen bleibt. Dann versetzt man unter Kühlen in einer Kältemischung mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Schwefelsäure (von 10—20% Anhydridgehalt), läßt einen Tag stehen und erhält eine weiße krystallinische Ausscheidung von *Dioxymaleinsäure* (II). Diese Säure liefert übrigens beim Erhitzen mit Wasser glatt Glycolaldehyd (III)[3]).

$$\text{II. } COOH \cdot C(OH) : C(OH) \cdot COOH \rightarrow \text{III. } CH_2OH \cdot CHO + 2\,CO_2$$

Die Dioxymaleïnsäure läßt sich durch Schütteln mit **Quecksilberoxyd** in der Kälte oder besser durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser mit 70% Ausbeute in *Dioxyweinsäure* überführen:

$$COOH \cdot C(OH) : C(OH) \cdot COOH \text{ (bezw. } COOH \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH) \rightarrow COOH \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH \text{ (bezw. } COOH \cdot CO \cdot CO \cdot COOH)$$

Bei der Neutralisation mit Soda entsteht das in Wasser fast ganz unlösliche Natriumsalz (Kalium- und Ammoniumsalz sind löslich)[4]). Mit Wasser gekocht liefert die Dioxyweinsäure 97% *Tartronsäure* $CH(OH)(COOH)_2$.

Über die Oxydation von Oxysäuren und deren Abbau durch **Silberoxyd** vgl. Behrend und Dreyer[5])

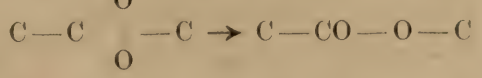
6. Oxydation der Gruppe $CH \cdot NH_2$ zu CO

Über die Verfahren, welche die Oxydation der Gruppe $CH \cdot NH_2$ zu CO gestatten, vgl. Oxyd. Gr. VIII, S. 37.

[1]) Wieland, B. *46*, 3332 (1913). [2]) Fenton und Jones, Soc. *77*, 77 (1900).
[3]) Fenton, Soc. *65*, 899 (1894); Chem. N. *73*, 194 (1896); C. *1895*, I, 202.
[4]) Fenton, Chem. N. *70*, 302 (1894).
[5]) Behrend und Dreyer, A. *416*, 203 (1918).

X. Ketone ⟶ Lactone.

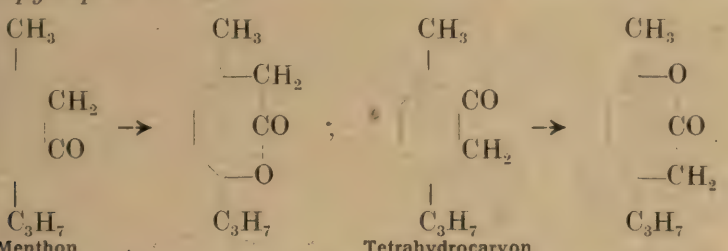
Der bisher verhälnismäßig selten beobachteten Umwandlung der Ketone in Lactone geht jedenfalls die Bildung eines Superoxyds voran, das sofort eine der Beckmannschen Umlagerung ähnliche Veränderung erleidet:



Die Oxydation wird bewirkt durch **Carosche Säure (Sulfomonopersäure)**, die hauptsächlich in Form des „trocknen Reagens" angewandt wird. Für dies wie für das „flüssige Reagens" gelten folgende Vorschriften:

Darstellung von Sulfomonopersäure (Caroscher Säure). 10 g Kaliumpersulfat werden mit 11 g konzentrierter Schwefelsäure verrührt und nach 10 Minuten mit 30 g gepulvertem Kaliumsulfat verrieben, bis ein ganz trockenes Pulver entstanden ist, das, verschlossen aufbewahrt, haltbar ist. Das flüssige Reagens (für die Oxydation des Camphers) wird bereitet, indem man Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, die mit einem Mol. Wasser versetzt ist, verreibt[1]). *Die Sulfomonopersäure* $H_2SO_5 = SO_2{<}^{—O\cdot OH}_{—OH}$ *entsteht bei der Einwirkung von Persulfaten auf konzentrierte Schwefelsäure bei 0°.* $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$. *Die durch Verdünnen erhaltene Lösung ist ziemlich haltbar und entfärbt verdünnte Permanganatlösung nicht. In reinem, krystallisiertem Zustande erhält man die Carosche Säure bei der Einwirkung von 100%igem Wasserstoffsuperoxyd auf Chlorsulfonsäure*[2]). *Über die Bestimmung des Wirkungswertes vgl. bei den Persulfaten Gruppe XIV, 1 und Gruppe XVII.*

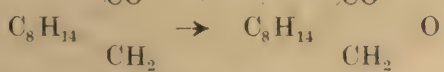
Menthon kann man mit diesem Oxydationsmittel in das *ε-Lacton* der *1.6-Dimethyloctan-3-olsäure* umwandeln, Tetrahydrocarvon in das ε-Lacton des *5-Isopropylheptan-2-olsäure*.



Menthon Tetrahydrocarvon

Oxydation des Menthons durch Carosche Säure. Aus 38 g Persulfat dargestelltes trocknes Reagens wird mit Eiswasser abgekühlt und unter Umrühren mit 15 g Menthon versetzt (Temperatur nicht über 20°). Nach 24 Stunden versetzt man mit Wasser, ätherт aus, wäscht die Ätherlösung mit Bicarbonat und verdünnter Natronlauge und destilliert. Die Fraktion 137—140° bei 15 mm Druck erstarrt zu dem *Lacton*, das übrigens mit viel besserer Ausbeute erhalten wird, wenn das Reagens vorher mit Eisessig versetzt wird.

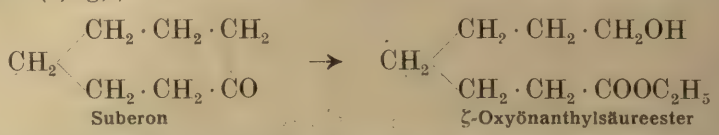
Genau so gelingt die Oxydation des Tetrahydrocarvons und in ähnlicher Weise mit dem flüssigen Reagens die des Camphers zu dem *Campholid*[3]).



[1]) Bayer und Villiger, B. *32*, 3628 (1899).
[2]) D'Ans und Friederich, B. *43*, 1880 (1910); vgl. Ahrle, J. pr. *79*, 139 (1909).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *32*, 3628 (1899); *33*, 860 (1900).

In manchen Fällen sind die Ester der zu den Laktonen gehörigen Oxysäuren mit besserer Ausbeute darstellbar, als diese selbst, z. B. beim Suberon, das in den Äthylester der *ζ-Oxyönanthylsäure* übergeht.

Oxydation des Suberons. Man mischt 50 g Persulfat mit 150 g Schwefelsäuremonohydrat und 100 g Alkohol und tropft innerhalb einer Viertelstunde 10 g Suberon zu. Nach zweistündigem Stehen in Eis gibt man Eis und Wasser hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen *Suberonsuperoxyd* (2,1 g) ab und entzieht dem Filtrat durch Äther den obigen Ester (6,2 g)[1].



Ähnlich verhält sich das Cholestandion $C_{27}H_{42}O_2$, das in essigsaurer Lösung mit **Ammoniumpersulfat** eine *Oxyketocarbonsäure* $C_{27}H_{41}O_4$ liefert[2].

Zu dieser Gruppe von Oxydationen gehört auch die Umwandlung des Campherchinons $C_8H_{14}\langle^{CO}_{CO}$ in das *Camphersäureanhydrid* $C_8H_{14}\langle^{CO}_{CO}\rangle O$, die durch verschiedene andere Mittel bewirkt wird. Das ganz außerordentlich leicht oxydable Chinon geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in *Camphersäureanhydrid* über, indem sich die gelbe Lösung entfärbt. Nach dem Eindampfen fällt man durch Wasser. Diese merkwürdige Oxydation, die auch durch andere Mittel wie Braunstein usw. leicht bewirkt wird, ist nach Ansicht des Entdeckers der Reaktion auf den Sauerstoffgehalt des Zinkstaubs zurückzuführen[3]. Wahrscheinlicher dürfte indessen sein, daß das Auftreten des Anhydrids bei dem geschilderten Reduktionsverfahren auf eine Verunreinigung des Chinons mit Anhydrid zurückzuführen ist[4].

XI. CH ⟶ C(OH).

1. Hydroxylierung aliphatischer Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoffatom (S. 52).
2. Triphenylmethangruppe (S. 53).
3. Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate zu Phenolen, von Phenolen zu mehrwertigen Phenolen (S. 56).
4. Hydroxylierungen in der Anthrachinonreihe (S. 58).
5. Hydroxylierungen heterocyclischer Verbindungen (S. 61).

1. Hydroxylierung aliphatischer Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoff.

Die direkte Oxydation aliphatischer Säuren zu Oxysäuren gelingt nur bei solchen mit tertiärem Kohlenstoff, wie zuerst von R. Meyer[5] an der Cuminsäure und der Isobuttersäure beobachtet wurde. Behandelt man diese Säuren in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge **Permanganat**, so entstehen als Hauptprodukte der Reaktion Oxysäuren, aus Isobuttersäure *Oxyisobuttersäure* (I), aus Cuminsäure *Oxyisopropyl-benzoësäure* (II)

[1]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 863 (1900).
[2]) Windaus, B. *37*, 2027 (1904). [3]) O. Aschan, B. *30*, 657 (1897).
[4]) Manasse, B. *30*, 661 (1897). [5]) R. Meyer, A. *219*, 240 (1883).

I. $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH$ und II. $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$,

ebenso aus p-Tolyl-γ-Methylbuttersäure $C_7H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ die entsprechende Oxysäure $C_7H_7 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$[1]).

Bei der Oxydation des m-Cymols erfolgt in der aliphatischen Seitenkette die gleiche Hydroxylierung, es entsteht m-Oxyisopropyl-benzoësäure[2]). Hydratropasäure gibt ebenso *Atrolactinsäure*[3]) $C_6H_5 \cdot C(OH) \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$. Auch durch **Salpetersäure** kann eine solche Oxydation erzielt werden. Isocapronsäure (I) wird durch 126stündiges Kochen mit konz. Salpetersäure in das Lacton einer *Methyloxyglutarsäure* (II) verwandelt:

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \leftarrow \text{II. } \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$$

während durch Oxydation mit Permanganat das *Isocaprolacton*

$$(CH_3)_2 \cdot C(O) — CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$$

entsteht. Isovaleriansäure (I) wird ebenso durch 14tägiges Kochen mit konz. Salpetersäure zu *Methyläpfelsäure* (II) oxydiert[4]):

$$\text{I. } (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{II. } \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

und ähnliche Beobachtungen sind am Cholesterin gemacht worden[5]).

Auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit tertiärem Kohlenstoff können manchmal leicht oxydiert werden, z. B. Methyldiäthylmethan beim Schütteln mit Permanganat in der Kälte. Hierbei tritt rasche Entfärbung ein, so daß Permanganat nicht immer als diagnostisches Reagens für Doppelbindungen zu brauchen ist[6]), ein Befund, der aber von Tafel durchaus nicht bestätigt werden konnte[7]).

Über die Oxydation von Aldoximen $R \cdot CH : NOH$ zu *Hydroxamsäure* $R \cdot C(OH) : NOH$, vgl. Oxyd. Gr. XVII, 1.

2. Triphenylmethangruppe.

Triphenylmethan sowie dessen einfache Substitutionsprodukte werden am besten durch **Chromsäure** in die zugehörigen Carbinole übergeführt, für den analogen Übergang der Leukoverbindungen dieser Gruppe in die zugehörigen Farbstoffe können dagegen je nach der Art der Substituenten die verschiedenartigsten Mittel Verwendung finden.

Oxydation von Triphenylmethan und Trinitrotriphenylmethan. Triphenylmethan löst man in der fünffachen Menge Eisessig und oxydiert mit einem Überschuß von Chrom-

[1]) Rupe und Steinbach, B. *44*, 597 (1911).
[2]) Wallach, A. *275*, 159 (1893).
[3]) Ladenburg und Rügheimer, B. *13*, 374 (1880).
[4]) Bredt, B. *13*, 748 (1880); *14*, 1780 (1881).
[5]) Windaus, B. *42*, 3770 (1909).
[6]) Zelinsky und Zelikow, B. *34*, 2865 (1901).
[7]) Tafel, B. *45*, 452 (1912).

säure auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser Krystalle abscheidet, die beim Kochen nicht mehr schmelzen. 85—90% Ausbeute an *Triphenylcarbinol*[1]). Trinitrotriphenylmethan geht am besten in *Trinitrotriphenylcarbinol* über, wenn man 2 g des ersteren in 60 ccm Eisessig löst und mit 2 g Chromsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, 0,2 g Schwefelsäure und wenig Wasser, kurze Zeit auf 100° erhitzt. Der Schwefelsäurezusatz ist nötig, weil sonst die Reaktion sehr viel länger dauert. Ausbeute 90%[2]).

Sehr glatt gelingt die Oxydation des Triphenylmethans zum Carbinol durch einfaches Kochen mit siedender **Salpetersäure** vom spec. Gew. 1,33[3]).

Auch durch Einleiten von Luft in die mit alkoholischer Natronlauge versetzte Benzollösung des Trinitrotriphenylmethans und gewisser Derivate kann man leicht die Carbinole erhalten[4]).

In der Technik werden gewisse Farbstoffe der Triphenylmethanreihe nicht durch Oxydation der reinen Leukobasen dargestellt, sondern durch direktes Zusammenoxydieren der verschiedenen den Farbstoff bildenden Komponenten, wobei intermediär die Leukoverbindungen entstehen. Vor allem gewinnt man so *Rosanilin* und *Pararosanilin*, ersteres durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, letzteres aus einem Gemisch von Anilin und p-Toluidin. Als Oxydationsmittel dient **Arsensäure oder Nitrobenzol,** im Kleinen auch sehr gut **Quecksilberchlorid.** Bei dem Arsensäureverfahren (Medlock, Nicholson, Girard und de Laire 1860) werden etwa gleiche Teile Anilin, o- und p-Toluidin mit sirupdicker Arsensäure (sp. Gew. 2,06) auf 170—180° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser unter Druck ausgelaugt und die Arsensäure bzw. arsenige Säure durch Zusatz von Kalk z. T. neutralisiert. Der Farbstoff wird dann durch Kochsalz ausgesalzen.

Bei dem Nitrobenzolprozeß (Coupier 1869), der in ähnlicher Weise unter Zusatz von etwas Eisen und Salzsäure ausgeführt wird, wobei Eisen als Sauerstoffüberträger wirkt, beteiligt sich das Nitrobenzol selbst nicht an der Rosanilinbildung, sondern scheint in indulinartige Farbstoffe überzugehen.

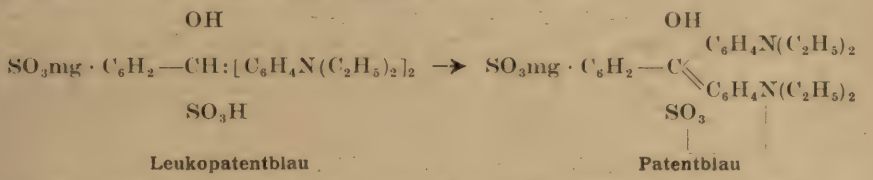
Der Vorgang ist offenbar der, daß p-Toluidin (I) zunächst zu p-Aminobenzaldehyd (II) oxydiert wird, der mit 2 Mol. Anilin sich zu Triaminotriphenylmethan (III) kondensiert, woraus schließlich durch Oxydation das Carbinol (IV) und danach der Farbstoff entsteht.

$$\text{I. } C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} \rightarrow \text{II. } C_6H_4\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix} \rightarrow \text{III. } \begin{matrix}C\,(C_6H_4NH_2)_3\\H\end{matrix} \rightarrow \text{IV. } \begin{matrix}C\cdot(C_6H_4NH_2)_3\\OH\end{matrix}$$

Ähnlich bilden sich Farbstoffe der Aurin- und Triphenylmethanreihe, wenn man Formaldehyd oder Benzaldehyd mit Phenolen oder Phenolcarbonsäuren durch konz. Schwefelsäure condensiert und unter gleichzeitigem oder nachherigem Zusatz eines Oxydationsmittels, wie **Natriumnitrit,** das entstandene Methan zu einem Farbstoff oxydiert[5]). Die durch Condensation von Oxyaldehyden mit Oxycarbonsäuren entstehenden Leukoverbindungen lassen sich durch **Nitrosylschwefelsäure** zu Farbstoffen oxydieren[6]).

[1]) E. und O. Fischer, B. *14*, 1944 (1881).
[2]) E. und O. Fischer, A. *194*, 256 (1898); B. *37*, 3356 (1904); Gomberg, B. *37*, 1639 (1904). [3]) Schmidlin und Garcia-Banùs, B. *45*, 3191 (1912).
[4]) O. Fischer und G. Schmidt, C. *1904*, I, 461.
[5]) Geigy, D. R. P. 49970 (1889); Caro, B. *25*, 939, 2675 (1892). Bayer u. Co., D. R. P. 234519 (1911). [6]) Bayer und Co., D. R. P. 223462, 223463 (1910).

Die Oxydation reiner Leukobasen zu den Farbstoffen erfolgt am besten in verdünnter, schwach schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch **Braunstein oder Bleisuperoxyd.** Leukomalachitgrün $C_6H_5 \cdot CH \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ wird in der berechneten Menge Salzsäure gelöst und in verdünnter Lösung mit geschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt. Darauf wird das Blei durch Natriumsulfat entfernt und aus dem Filtrat das *Malachitgrün* durch Kochsalz und Chlorzink gefällt. Ebenso verläuft die Oxydation durch Braunstein[1]). Zahlreiche Farbstoffe der Gruppe sind auf diesem Wege, auch technisch, hergestellt worden, so z. B. die Farbstoffe der Patentblaugruppe, indem man die Sulfosäuren (oder deren Magnesiumsalze) der Methankörper durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydiert[2]).



Leukopatentblau Patentblau

Auch das Benzal-dinaphtyl-oxyd wird am besten durch Bleisuperoxyd in Eisessig zum Carbinol oxydiert[3]).

Andere Leukoverbindungen oxydiert man mit **Chloranil,** wie z. B. p-Oxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan[4]), einige oxydieren sich nur mit Chloranil, nicht mit Bleisuperoxyd, z. B. die Acetylverbindung der durch Kondensation von p-Nitro-dimethylamido-benzhydrol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ und p-Toluidin entstehenden Leukobase[5]). Ähnlich günstige Erfahrungen mit Chloranil gegenüber dem Bleisuperoxyd machten v. Miller und Plöchl[6]). Andererseits ist ein Übelstand, daß die Produkte öfter chlorhaltig werden und das entstehende Tetrachlorhydrochinon entfernt werden muß.

Zur Darstellung des Chloranils vgl. XII, 2 (S. 64). Dies für die Technik wegen seiner Kostspieligkeit kaum verwendbare Oxydationsmittel wirkt vermöge seines leichten Übergangs in Tetrachlorhydrochinon: $C_6Cl_4O_2 + H_2O = C_6Cl_4(OH)_2 + O$.

Häufig lassen sich Leukobasen mit freien Amidogruppen nur schlecht oxydieren, man führt sie dann durch Acetylieren zuerst in Acetylverbindungen über, die dann ganz glatt durch die obigen Superoxyde oxydiert werden, z. B. beim *o-Aminobittermandelölgrün*[7]), beim Tetramethyl-diamino-diphenyl-aminotolylmethan[8]). Es gelingt auch die Oxydation der freien Aminoverbindungen direkt, wenn man ein Verdünnungsmittel, besonders Aceton, anwendet bei Gegenwart von viel Kochsalz und verdünnter Essigsäure oder Oxalsäure[9]).

Gewisse Leukobasen können durch **Eisenchlorid** oxydiert werden, z. B. wenn man die Leukobase aus Tetraäthyl-diamido-benzhydrol und Methyl-

---

[1]) E. und O. Fischer, B. *12*, 796 (1879).

[2]) Höchster Farbwerke D. R. P. 70537 (1892); Fritsch, B. *29*, 2290 (1896); E. und H. Erdmann, A. *294*, 376 (1897).

[3]) Gomberg und Cone, A. *370*, 168 (1909).

[4]) O. Fischer, B. *14*, 2523 (1881). [5]) Nölting, B. *24*, 3137 (1891).

[6]) v. Miller und Plöchl, B. *24*, 1707 (1891).

[7]) O. Fischer und Schmidt, B. *17*, 1891 (1884).

[8]) Nölting, B. *24*, 3131 (1891).

[9]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 70905 (1893).

ketol in konz. Salzsäure löst und unter Kochsalzzusatz Eisenchloridlösung zutropfen läßt, bis keine weitere Abscheidung erfolgt; ebenso die Base aus dem Michlerschen Hydrol und B_3-P_2-dimethylindol[1]).

3. Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Phenolen. Phenole → mehrwertige Phenole.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe direkt zu hydroxylieren ist früher nur in untergeordnetem Maße gelungen. Friedel und Crafts erhielten bei der Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Benzol und Aluminiumchlorid *Phenol*[2]). In kleiner Menge wird es durch **Ozon** gebildet, besonders bei längerer Einwirkung im Sonnenlicht[3]), ja sogar schon beim Schütteln von Benzol mit Natronlauge und Luft[4]). **Palladiumwasserstoff** erzeugt ebenfalls Phenol, insofern als der bei der Oxydation des darin gebundenen Wasserstoffs nascierende Sauerstoff wirksam wird, wohl durch Vermittlung von **Wasserstoffsuperoxyd**[5]). Dies letztere Oxydationsmittel selbst liefert ebenfalls direkt etwas Phenol, aus Naphthalin *Naphthol*, aus Anthracen viel *Anthrachinon*[6]). Größere Mengen *Phenol* entstehen aus Benzol nach der Methode von Fenton (vgl. IX. CHOH → CO S. 46) durch Oxydation mit **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat.** 10 g Benzol, mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd, das auf 500 ccm verdünnt war, und 1,5 g Ferrosulfat auf 45° erhitzt, lieferten nach mehrstündigem Stehen 15% des angewandten Benzols an *Phenol*, daneben 3,5 g reines *Brenzcatechin*[7]).

Dasselbe Oxydationsgemisch oxydiert Oxyaldehyde zu *Dioxyaldehyden*; p-Oxybenzaldehyd liefert *Protocatechualdehyd*, Salicylaldehyd *2,3-Dioxybenzaldehyd* neben weniger *Resorcylaldehyd*[8]).

Cumarin, ebenso oxydiert, geht in 6-Oxycumarin über[9]).

Durch **elektrochemische Oxydation** gelingt ebenfalls die Einführung von Sauerstoff in aromatische Kohlenwasserstoffe. An Blei-, Platin- oder Graphitanoden geht Benzol in *Phenol*, *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* über, schließlich in Chinon und Maleïnsäure. Auch Toluol, Xylol und Thymol sind untersucht worden[10]).

Bei der elektrochemischen Oxydation von Säuren in schwefelsaurer Lösung treten ebenfalls Hydroxylierungen ein. Es entstehen in kleinen Mengen, teilweise unter CO_2-verlust, *Brenzcatechin* und *Hydrochinon*, ferner *Hydrochinoncarbonsäure*. Ähnlich werden o- und p-Oxybenzoesäure oxydiert, wobei *Oxyhydrochinon-carbonsäure* (wahrscheinlich) und *Protocatechusäure* nachgewiesen wurden[10]).

Die 4-Oxybenzol-arsinsäure wird durch **Kaliumpersulfat** in alkalischer Lösung in eine *Dioxybenzolarsinsäure* umgewandelt[11]).

---

[1]) Bayer & Co., D. R. P. 121837 (1901), 127245 (1901).
[2]) Friedel und Crafts, C. r. *86*, 884 (1878).
[3]) Nencki und Giacosa, H. *4*, 339 (1880); Leeds, B. *14*, 975 (1881).
[4]) Radziszewski, J. pr. *23*, 96 (1881).
[5]) Hoppe-Seyler, B. *12*, 1551 (1879) und Leeds, B. *14*, 976 (1881).
[6]) Leeds, B. *14*, 1382 (1881).
[7]) Cross, Bevan und Heiberg, B. *33*, 2015 (1900).
[8]) Sommer, C. *1904*, II, 1631.
[9]) Bargellini und Monti, G. *45*, I, 90 (1915).
[10]) Fichter und Stocker, B. *47*, 2003 (1914); Fichter und Uhl, H. c. A. *3*, 22 (1920). [11]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 271892 (1914).

Auch mittels der Grignardschen Reaktion sind Kohlenwasserstoffe und Derivate hydroxylierbar. Man führt zunächst Halogen ein, setzt die Halogenverbindung mit Magnesium um und leitet in die so erhaltene Lösung stundenlang trockne, kohlensäurefreie Luft oder reinen Sauerstoff. Durch Zersetzung mit Wasser wird Phenol gebildet[1]):

$$C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot MgBr \rightarrow C_6H_5OH.$$

Daneben entstehen noch andere Stoffe, wie *p-Dioxydiphenyl* und *Benzochinon*, was auf die primäre Bildung eines Peroxyds $C_6H_5O \cdot OMgBr$ schließen läßt[2]).

Ähnlich lassen sich o- und p-Bromtoluol, Bromanisol, Bromnaphtalin usw. in die entsprechenden Phenole umwandeln. 15—23% Ausbeute. Chlorcyclohexan $CH_2 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CHCl$ geht in *Hexahydrophenol* $CH_2 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH(OH)$ über[3]).

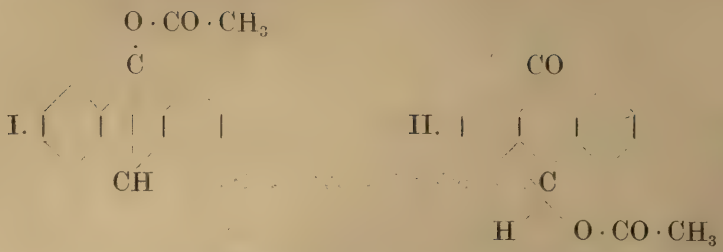
Werden die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch bestimmte Gruppen beweglicher, so gelingt die Oxydation leichter. Trinitrobenzol wird in der Siedehitze bei Gegenwart von Soda durch **Ferricyankalium** zu *Picrinsäure* oxydiert, die beim Ansäuern ausfällt. m-Dinitrobenzol liefert nur in kleiner Menge *Dinitrophenol*, Nitrobenzol wird nicht angegriffen[4]).

Eine merkwürdige Oxydation dagegen erleidet das Nitrobenzol durch gelindes Erwärmen mit feingepulvertem, trocknem **Ätzkali.** Die Mischung färbt sich nach einigem Stehen zunächst rot und bei gelindem Erwärmen auf 60—70° ist nach zwei Stunden die Oxydation beendet. Aus 20 ccm Nitrobenzol erhält man 11 ccm zurück, die verbrauchten 9 ccm liefern 5 g *o-Nitrophenol* = 45% der Theorie. Da die Reaktion auch in der Wasserstoffatmosphäre vor sich geht, so ist es nicht der Luftsauerstoff, der die Oxydation bewirkt. α-Nitronaphthalin gibt ebenso *α-Nitro-β-naphthol*, m-Nitrotoluol *Nitro-o-kresol* $C_6H_3\overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(2)}{O}H \cdot \overset{(3)}{N}O_2$, m-Dinitrobenzol in Benzolverdünnung *Dinitrophenol* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{N}O_2 \cdot \overset{(3)}{N}O_2 \cdot \overset{(4)}{O}H$, m-Nitrochlorbenzol *2-Nitro-6-chlorphenol*-1[5]).

Nitriert man Benzol oder Benzolderivate **bei Gegenwart von Quecksilber** oder dessen Salzen, so findet gleichzeitige Hydroxylierung statt. 400 g Benzol mit 50 g Mercurinitrat und 625 g Salpetersäure (sp. Gew. 1,39) behandelt, gibt neben *Picrinsäure* 38% *o-Nitrophenol*; bei der doppelten Menge derselben Salpetersäure entstehen 380 g *Picrinsäure*, 160 g Nitrobenzol und 2 g *o-Nitrophenol.* Naphthalin gibt neben andern Produkten 12% *Nitronaphthole*, Chinolin *Nitrooxychinolin*[6]).

Anthracen gibt in Eisessig mit **Bleisuperoxyd** (1. Mol.) zunächst *Anthranolacetat* I, sodann mit 2 Mol. *Oxanthronacetat* II, mit Brom oder Chlor Oxanthron[7]):

[1]) Bodroux, C. r. *136*, 158 (1903); Bl. [3] *31*, 33 (1904).
[2]) Porter und Steel, Am. Soc. *42*, 2650 (1920).
[3]) Bouveault, Bl. [3] *29*, 1049 [1903].
[4]) Hepp, A. *215*, 353 (1882).
[5]) Wohl, B. *32*, 3486 (1899), Griesheim-Elektron, D. R. P. 116790 (1899).
[6]) Wolffenstein und Böters, D. R. P. 194883 (1908).
[7]) Kurt H. Meyer, A. *379*, 73 (1911).



Phenole werden weiter hydroxyliert durch **Schmelzen mit Ätznatron** (nicht Ätzkali). Man erhält aus Phenol wesentlich *Resorcin* und besonders reichlich *Phloroglucin*[1]). Auch im Tierkörper wird Benzol bzw. Phenol höher oxydiert, und zwar zu *Brenzcatechin* und *Hydrochinon*[2]).

Auch eine neutrale oder saure Lösung von **Sulfomonopersäure** oder **Kaliumpersulfat** führt Phenol in *Brenzcatechin* (30%) und etwas *Hydrochinon* (12,5%) über, ebenso Nitrophenole in *Nitrobrenzcatechin* bzw. *Nitrohydrochinon*[3]). Ebenso p-Kresol in *Homobrenzcatechin*, p-Oxybenzoësäure in *Protocatechusäure*[4]).

Von Oxyaldehyden wird durch dasselbe Mittel Salicylaldehyd in *Gentisinaldehyd* $(\overset{(2,5)}{OH})_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{CHO}$ übergeführt[5]), während Anisaldehyd einfach zu Anissäure oxydiert wird und Vanillin *Dehydro-divanillin* (vgl. XIV, 5) liefert[6]).

4. Hydroxylierungen von Chinonen, speziell in der Anthrachinonreihe.

Hydroxylierungen von Chinonen gelingen häufig leicht in alkalischer Lösung durch den **Luftsauerstoff.** So geht Dinaphtyldichinon über in *Dioxydinaphtyl-dichinon*[7]), Juglon in *Oxyjuglon*[8]), α-Naphtochinon in *Oxynaphtochinon*[9]). Auch mit **Wasserstoffsuperoxyd** kann in alkalischer Lösung eine analoge Hydroxylierung erfolgen[10]). Doch wird Phenanthrenchinon hierdurch wie auch andere α-Diketone, glatt abgebaut und zwar zu *Diphensäure* (vgl. Oxyd. XVI, 11, S. 127) und bei chinoiden Farbstoffen, wie z. B. beim Krystallviolet oder Fuchsin findet ebenfalls keine Hydroxylierung statt, sondern Abbau zu substituierten Benzophenonen[11]) (vgl. Gr. XVI, 9).

Ganz außerordentlich leicht finden Oxydationen in der Gruppe des Anthrachinons statt, besonders wenn schon Hydroxyle in der Molekel vorhanden sind. So liefert die Anthrachinonsulfosäure-2 (I) beim **Schmelzen mit Ätzkali** *1,2-Dioxyanthrachinon* (*Alizarin*) (II)[12]), die Disulfosäuren ebenso bei höherer Temperatur *Trioxyanthrachinone*:

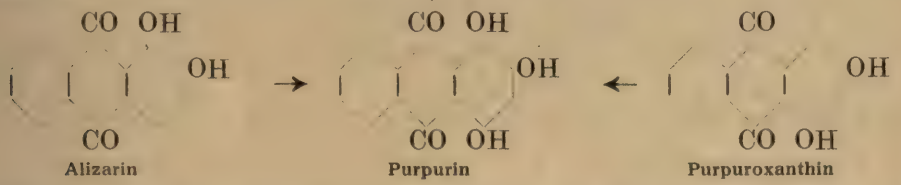
---

[1]) Barth und Schreder, B. *11*, 1332 (1878).
[2]) Baumann und Preusse, H. *3*, 156 (1879); *5*, 342 (1881); *6*, 189 (1882); Nencki und Giacosa, H. *4*, 335 (1880).
[3]) Elbs, J. pr. *48*, 179 (1893); Bamberger und Czerkis, J. pr. *68*, 480, 486 (1903). [4]) Schering, D. R. P. 81068, 81298 (1895).
[5]) Neubauer und Flatow, C. *1907*, II, 901.
[6]) Elbs und Lerch, J. pr. *93*, 1 (1916).
[7]) Korn, B. *17*, 3020 (1880). [8]) Mylius, B. *18*, 469 (1889).
[9]) Kowalski, B. *25*, 1658 (1892).
[10]) Rohde und Dorfmüller, B. *43*, 1366 (1910).
[11]) v. Georgievics, B. *38*, 884 (1905); Perkin jun., Proc. *23*, 166 (1907).
[12]) Perkin, B. *9*, 281 (1876); Liebermann, A. *183*, 149 (1876).

Die 2,6-Disulfosäure geht in *1,2,6-Trioxy-* und die 2,7-Disulfosäure in *1,2,7-Trioxyanthrachinon* über[1]). (Flavopurpurin bzw. Anthrapurpurin.)

Viel glatter ist indessen der Verlauf, wenn der Schmelze von vornherein **Kaliumchlorat** zugesetzt wird. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ, z. B. beim *Alizarin*[2]).

Erhitzt man das Alizarin mit **Arsensäure** oder gewissen anderen Oxydationsmitteln wie **Braunstein und Schwefelsäure,** so erhält man *Purpurin*[3]), ja das Purpuroxanthin geht schon durch Kochen mit wäßriger Kalilauge in diesen Farbstoff über[4]). Endlich entsteht dieselbe Verbindung durch Oxydation des Chinizarins (1,4-Dioxyanthrachinon) mit Braunstein und Schwefelsäure bei 160°[5]).



Auffällig ist bei der letztgenannten Reaktion, daß das Chinizarin als 1,4-Dioxyderivat weiter hydroxyliert wird und nicht in ein Chinon übergeht (Formel s.u.).

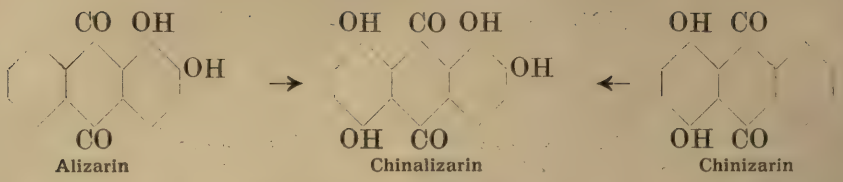
Außerordentlich wichtig für die Erweiterung dieses Oxydationsgebietes war die Beobachtung Bohns in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, daß **rauchende Schwefelsäure** die niedrig hydroxylierten Anthrachinone in Polyoxyanthrachinone umzuwandeln vermag. Es ist gelungen, diese sich sonst als Nebenwirkung äußernde Oxydationswirkung des Schwefeltrioxyds technisch zur Hauptreaktion zu machen.

Danach geht das Alizarinblau in *Tri-* und *Tetraoxy-anthrachinolinchinon* über (*Alizarinblaugrün, Alizaringrün*)[6]).

Bei der genaueren Untersuchung der Bohnschen Reaktion zeigte sich, daß sie bei den verschiedensten Oxyanthrachinonen ausführbar ist, die ein Hydroxyl in α-Stellung enthalten. Rauchende Schwefelsäure von 70—80% Anhydridgehalt wirkt schon bei niedriger Temperatur ein; es bildet sich aus Alizarin zunächst der Schwefelsäureester des *Chinalizarins*, bei dessen Verseifung *Chinalizarin* oder *Alizarinbordeaux* entsteht. Chinizarin liefert so dasselbe Chinalizarin[7]).

---

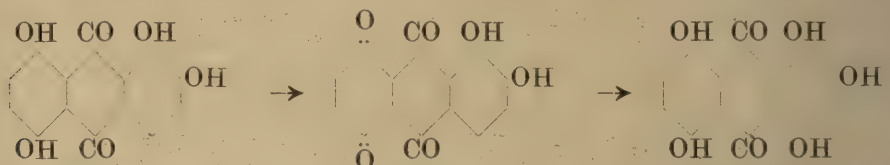
[1]) Caro, B. *9*, 682 (1876); Schunck und Römer, B. *9*, 679 (1876).
[2]) Koch 1873. Vgl. Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. *3*, 777.
[3]) de Lalande, C. r. *79*, 669 (1874).
[4]) Rosenstiehl, C. r. *79*, 764 (1874).
[5]) Baeyer und Caro, B. *8*, 152 (1875).
[6]) B. A. S. F. (R. Bohn) D. R. P. 46654 (1888); Gräbe, B. *23*, 3739 (1890); B. *24*, 2297 (1891); Gräbe und Philips, A. *276*, 21 (1893).
[7]) Gattermann, J. pr. *43*, 246 (1891); *44*, 103 (1891).



Alizarin — Chinalizarin — Chinizarin

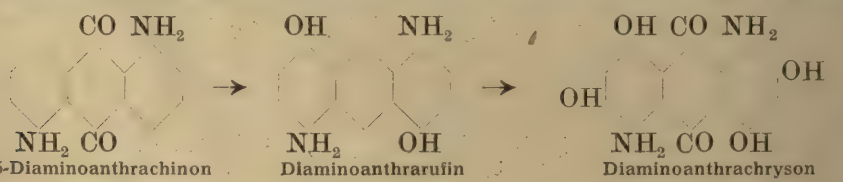
Leichter und glatter verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Borsäure, wobei als Zwischenprodukte Borsäureester entstehen, die vermöge ihrer größeren Stabilität bei höherer Temperatur zu arbeiten und die rauchende Säure durch gewöhnliche konzentrierte zu ersetzen gestatten[1]).

Setzt man noch Oxydationsmittel hinzu, wie Braunstein oder Arsensäure, so kann man in obige Alizarinbordeaux' noch weitere Hydroxylgruppen einführen, man gelangt zu den *Alizarincyaninen*, wertvollen Beizenfarbstoffen. Intermediär entstehen dabei *Dichinone*, die bei der Reduktion durch schweflige Säure in die *Cyanine* übergehen. So erhält man aus Tetraoxy-anthrachinon (Alizarinbordeaux) *Pentaoxy-anthrachinon* (Alizarincyanin):



Alizarinbordeaux — Dichinon — Alizarincyanin

Anthragallol (1,2,3-Trioxyanthrachinon) gibt besonders gut *1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon* in konz. Schwefelsäure durch Braunstein, Persulfate oder Salpetersäure und bei Gegenwart von Borsäure[2]). 1,5-Diamino-anthrachinon geht ebenso in *Diamino-anthrarufin* neben *Diamino-anthrachryson* über[3]):



1,5-Diaminoanthrachinon — Diaminoanthrarufin — Diaminoanthrachryson

Auch *Hexaoxy-anthrachinone* können gebildet werden, z. B. aus Anthrachryson und Oxychrysazin; die Konstitution dieser steht aber noch nicht fest.

Auch in das nicht hydroxylierte Anthrachinon und dessen Derivate lassen sich direkt Hydroxylgruppen einführen, wenn man sie in **konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit Persulfaten**[4]) oder **bei Gegenwart von Quecksilbersalzen mit salpetriger Säure**[5]) behandelt. Beim Erwärmen bis auf 180° erhält man aus Anthrachinon direkt *Chinizarin*; setzt man gleichzeitig Arsensäure oder Phosphorsäure zu, so entsteht direkt *Purpurin* oder dessen Sulfosäure. Bei Gegenwart von Borsäure und Quecksilbersalzen gelingt die Oxydation schon mit Schwefelsäure von 45% SO_3 unter gleichzeitiger Sulfurierung des *Purpurins*.

---

[1]) Bayer & Co., D. R. P. 64418, 65182 (1890), 65375, 65453, 67061, 67063, 69013 (1891), 69388 (1892), 97674 (1898), 102638 (1899).

[2]) Bayer & Co., D. R. P. 102638 (1899).

[3]) Bayer & Co., D. R. P. 106034 (1899). [4]) Wacker, J. pr. *54*, 88 (1896).

[5]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 153129 (1904); 172688 (1906).

Die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mittels salpetriger Säure läßt sich auch mit Vorteil auf schon hydroxylierte Anthrachinone selbst übertragen. Alizarin geht so in *Purpurin* über, ebenso bei Gegenwart von Borsäure Flavopurpurin und Anthrapurpurin in *Oxy-flavo-* und *Oxy-anthrapurpurin*[1]).

Diese für das Anthrachinon gültigen Oxydationsmethoden sind dann auch auf andere ähnliche Ringsysteme übertragen worden. Oxynaphtacenchinon kann man durch die oxydierende Kalischmelze oder durch Oxydieren mit Schwefelsäure bei Anwesenheit von Borsäure in *Dioxy-naphthacenchinon* überführen[2]).

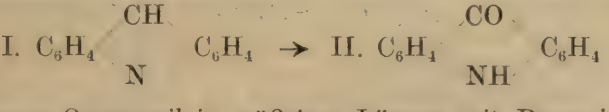
5. Hydroxylierung heterocyclischer Verbindungen.

In der Chinolinreihe läßt sich die Oxydation des Chinolins zu *Carbostyril*, wenn auch nicht mit sehr guter Ausbeute, durch **unterchlorige Säure** bewirken. Bringt man zu einer Lösung dieser Säure, erhalten aus einer wäßrigen Chlorkalklösung und überschüssiger Borsäure, Chinolin, so kann man nach kurzer Zeit aus der Reaktionsmasse das gebildete *Carbostyril* isolieren, wenn man die Flüssigkeit nach Behandlung mit schwefliger Säure mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Soda wäscht und das Lösungsmittel abdunstet[3]). Über die Oxydation des Pyridin- und Chinolinjodalkylats zu Pyridonen bzw. Chinolonen vgl. CHOH → CO (S. 45).

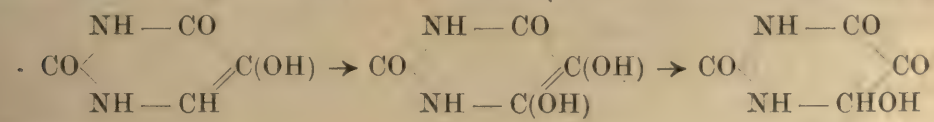
Die Einwirkung von Chlorkalk auf 6,8-Dimethylchinolin verläuft aber nicht unter Bildung eines Carbostyrils, sondern liefert ein Chlordimethylchinolin[4]).

Phenanthridin (I) wird durch die üblichen Oxydationsmittel nicht verändert, nur durch eine siedende **Chlorkalklösung bei Gegenwart von Kobaltnitrat** tritt Oxydation zu *Phenanthridon* (II) ein:

Dieselbe Gruppierung findet sich auch im Acridin (I), das durch das gleiche Oxydationsmittel ebenfalls gut zu *Acridon* (II) oxydiert wird[5]):

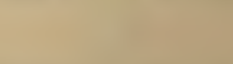


Behandelt man Oxyuracil in wäßriger Lösung mit Brom bis zur bleibenden Rotfärbung, so erhält man quantitative Ausbeute an *Isodialursäure*[6]):



[1]) Dimroth und Fick, A. *411*, 327 (1916).
[2]) Deichler und Weizmann, B. *36*, 719 (1903).
[3]) Erlenmeyer und Rosenhek, B. *18*, 3295 (1885). Einhorn und Lauch, B. *19*, 55 (1886). [4]) Späth, M. *40*, 93 (1919).
[5]) Pictet und Patry, B. *26*, 1962 (1893).
[6]) Behrend und Roosen, A. *251*, 242 (1889).

Auch Furfurol läßt sich direkt hydroxylieren, wenn es mit **Sulfomonopersäure oder Wasserstoffsuperoxyd** behandelt wird. Man erhält zwei verschiedene *Oxyfurfurole*, im ersten Falle das symmetr. Oxyfurfurol der Formel[1])



XII. Oxydation zu Chinonen und chinoiden Verbindungen.

1. CH → CO; Oxydation von Kohlenwasserstoffen usw. (S. 62).
2. Oxydation von Aminen und Phenolen zu Chinonen (Chinhydronen S. 64).
3. Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen, Chinondiiminen. — Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen (S. 67).
4. Bildung von Indophenolen, Indoanilinen, Indaminen (S. 70).
5. Bildung von Chinonen usw., die die Chinongruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone) (S. 71).

1. CH → CO; Oxydation von Kohlenwasserstoffen usw.

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe sind, abgesehen von den mehrkernigen Verbindungen, nicht leicht direkt zu Chinonen oxydierbar. Étard[2]) hat beobachtet, daß die Chromylchloridverbindung des Benzols beim Zersetzen mit Wasser *Chinon* liefert. Später wurde beobachtet, daß Benzol, in 10%iger wäßriger Schwefelsäure suspendiert, mittels einer schnell rotierenden Bleianode gut zu Chinon oxydiert werden kann, wobei intermediär **Bleisuperoxyd** entsteht, das die Oxydation bewirkt[3]). Direkt und leicht überführbar ist Benzol durch **Silbersuperoxyd** bei Gegenwart von Salpetersäure. Dasselbe wird erreicht durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Kaliumpersulfatlösung.

Da das Superoxyd immer wieder regeneriert wird, so lange Persulfat vorhanden, so reicht eine kleine Menge des katalytisch als Sauerstoffüberträger wirksamen Silbersalzes aus, um große Mengen Persulfat in Reaktion zu bringen[4]).

Viel leichter gelingt es, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren zu den entsprechenden Chinonen zu oxydieren. Die Oxydation des Naphthalins zu *α-Naphthochinon* ist z. B. in **Eisessig** durch Erhitzen mit **Chromsäure** ausführbar[5]). Ebenso die des Anthracens zu *Anthrachinon*, oder auch durch **Chlor** oder **Brom** in der siedenden alkoholischen Lösung[6]). Auch *Phenanthrenchinon* läßt sich ebenso leicht gewinnen; das durch Wasser gefällte Produkt wird in Natriumbisulfit gelöst und die Lösung durch Schwefelsäure zerlegt[7]).

---

[1]) Croß, Bevan und Briggs, B. *33*, 3132 (1900); Soc. *75*, 749 (1899).
[2]) Étard A. ch. [5] *22*, 270 (1881). [3]) Kempf, D. R. P. 117251 (1901).
[4]) Kempf, B. *38*, 3963 (1905). [5]) Groves, A. *167*, 357 (1873).
[6]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. *7*, 285 (1870); Claus, B. *10*, 926 (1877).
[7]) Gräbe, A. *167*, 140 (1873).

Chrysen geht ebenso über in Chrysochinon durch **Natriumbichromat**[1]), Flavanthrin in Flavanthren[2]).

Die Darstellung von Chrysochinon aus Chrysen gelingt besser als mit Chromsäure mit Natriumdichromat. 50 g gepulvertes Chrysen, 500 g Eisessig und 200—220 g käufliches Natriumdichromat liefern nach 8- 9stündigem Kochen 95—96% der Theorie an *Chrysochinon*, das beim Eingießen in Wasser so gut wie rein ausfällt.

Benzol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren lassen sich sehr gut zu Chinonen oxydieren durch Salze des dreiwertigen Mangans, die elektrolytisch erzeugt werden. Der Ammoniummanganalaun, der hierfür verwandt wird, ist nach dem Verbrauch wieder regenerierbar[3]). (Vgl. unter $CH_3 \rightarrow CHO$ S. 7 über diese Methode.)

Für die Oxydation des Anthracens zum *Anthrachinon* sind eine ganze Reihe von Methoden ausgearbeitet worden. So geht es durch Erhitzen mit **Stickoxyden** bei Gegenwart schwach basischer Metalloxyde wie **Zinkoxyd** oder **Kupferoxyd**[4]) oder von **Quecksilbersalzen**[5]) in Anthrachinon über. Ferner ist **Stickstofftetroxyd in Eisessig** gut verwendbar[6]), oder gasförmiges **Stickstoffdioxyd** bei 200°[7]), oder dieses in Nitrobenzol gelöst unter Erwärmen auf 100°[8]). Endlich läßt sich Anthracen durch **Natronsalpeter** oder **Kaliumchlorat** fast quantitativ oxydieren (bei 130—150°), wenn die Oxydationswirkung dieser Salze durch die aktivierende Wirkung von **Magnesiumchlorid** ($MgCl_2$, 6 H_2O) gesteigert wird, während ohne das Magnesiumsalz noch keine Spur Anthrachinon gebildet wird. Ähnlich wirkt **Osmiumsäure**[9]). Sehr leicht soll die Oxydation auch schon durch den **Luftsauerstoff** bei Gegenwart von Katalysatoren wie **Kupferoxyd** und von Alkalien, wie Ammoniak, gelingen[10]). Auch durch **Benzaldehydnitrat** läßt sich der gleiche Zweck erreichen[11]). Vgl. Oxyd. Gr. IX, 1.

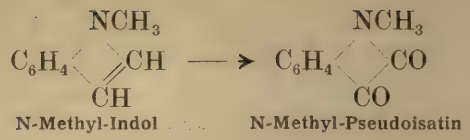
Die **elektrolytische Oxydation mit Vanadinsäure** als Katalysator wird für das Anthracen ebenfalls technisch verwandt. Als Anode dient ein Bleigefäß, das 20%ige Schwefelsäure und 2% Vanadinsäure (bezogen auf reine H_2SO_4) enthält. Bei 80° wird fein gepulvertes Anthracen eingetragen. Stromdichte 300 Amp. auf 1 qm, 1,8 Volt Spannung. Das Bad wird nach dem Abfiltrieren des *Anthrachinons* wieder benutzt[12]).

Auch Benzol läßt sich elektrolytisch an Bleianoden zu *Chinon* oxydieren[13])[14]).

Zu dieser Klasse von Oxydationen ist auch hinzuzurechnen die Umwandlung der N-Alkylindole in *Alkyl-pseudoisatine*. Man behandelt das Alkylindol mit Brom und Alkali, und den entstehenden Bromkörper mit alkoholischem Kali, aus dessen Lösung Säuren das *Pseudoisatin* ausscheiden[15]).

---

[1]) Gräbe und Hönigsberger, A. *311*, 262 (1900).
[2]) Scholl, B. *41*, 2328 (1908). [3]) Lang, D. R. P. 189178 (1907).
[4]) Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 215335 (1909).
[5]) Griesheim-Elektron D. R. P. 284083, 284179 (1915).
[6]) Leeds, Am. Soc. *1880*, II, 424.
[7]) Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 234289 (1911).
[8]) B. A. S. F., D. R. P. 268049 (1913).
[9]) K. A. Hofmann, Quoos und Schneider, B. *47*, 1992 (1914). D. R. P. 267906 (1913). [10]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 292681 (1916).
[11]) Shukoff, D. R. P. 206695 (1909).
[12]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 172654 (1906).
[13]) Th. Kempf, D. R. P. 117251 (1901). [14]) R. Kempf, B. *38*, 3963 (1905).
[15]) E. Fischer und Hess, B. *17*, 563, 566 (1884).



N-Methyl-Indol N-Methyl-Pseudoisatin

2. Oxydation von Aminen und Phenolen zu Chinonen und Chinonderivaten.

Sehr viele aromatische Verbindungen, wie Anilin, Phenol und deren Derivate, werden sehr leicht durch verschiedene Oxydationsmittel in *Chinone* umgewandelt.

Oxydation des Anilins zu Chinon. Man löst z. B. 20 g Anilin (oder 20 g o-Toluidin) in 600 T. Wasser und 160 g Schwefelsäure, kühlt auf 10—15° ab und fügt während einer Stunde bei gleicher Temperatur 20 g feingepulvertes **Kaliumdichromat** (oder besser die gleiche Menge krystall. Natriumdichromat) in Portionen von 1 g unter Turbinieren zu, läßt über Nacht stehen und trägt dann weitere 40 g Dichromat ebenso ein. Hierauf wird sofort die dunkle Lösung ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Man erhält bis zu 19 g *Chinon* (oder *Toluchinon*) (= 81,8% der Theorie an Chinon, bzw. 83,3% Toluchinon), das durch Wasserdampfdestillation gereinigt wird[1]).

Auch durch **Bleisuperoxyd und Schwefelsäure** läßt sich Anilin (mit 85% Ausbeute) zu *Chinon* oxydieren. Eine nahezu quantitative Ausbeute (95%) daran erhält man, wenn man Anilinsulfat in Lösung mit der berechneten Menge Kaliumbichromat (1¼ Atom Sauerstoff) zum Bichromatschwarz oxydiert und hierauf Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wirken läßt[2]).

Diese Oxydationsmethode ist für Konstitutionsbestimmungen in der Gruppe der Indamine von Bedeutung geworden, insofern als sich durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nur nicht weiter substituierte Phenylgruppen und p-Diaminreste zu Chinon oxydieren lassen, während bei der Oxydation durch Chromsäure vielfach sich die endständigen Phenylgruppen der Oxydation zu Chinon entziehen[3]).

Führt man die Oxydation mit **chlorsaurem Kali und Salzsäure** aus, so wird das Chinon gleichzeitig chloriert zu *Chloranil*, Tetrachlorchinon, das zuerst aus Phenol in dieser Weise praktisch dargestellt wurde[4]). Das Phenol wurde später vom p-Phenylendiamin verdrängt[5]); jetzt stellt man das Chloranil am zweckmäßigsten aus p-Nitranilin dar, indem dieses zuerst durch Salzsäure und Kaliumchlorat in *Dichlornitranilin* übergeführt wird. Dies wird dann mit Zinn und Salzsäure reduziert und sofort in derselben stark salzsauren Lösung durch 10 g Kaliumchlorat oxydiert, wobei man aus 12 g Dichlornitranilin 11 g *Chloranil* erhält. Selbst in größerem Maßstabe beträgt die Ausbeute bis 90%[6]). Billiger und einfacher gewinnt man es neuerdings wieder aus Phenol oder gechlorten Phenolen durch längeres Erhitzen mit der 30fachen Menge konzentrierten **Königswassers**, wozu, wenn man nicht vorher chloriert, 24 Stunden nötig sind. Danach setzt sich das Chloranil in orangefarbenen Krystallblättern zu Boden; man wäscht es mit Wasser und dann mit Alkohol. Ausbeute 50%, frei von Trichlorchinon[7]).

Noch leichter als Anilin und Phenol sind die p-Substitutionsprodukte, wie p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamine, p-Dioxyverbindungen zu

---

[1]) Schniter, B. *20*, 2283 (1887); vgl. B. *42*, 2154 (1909).
[2]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2147 (1909).
[3]) Willstätter und Kubli, B. *42*, 4137 (1909).
[4]) Hofmann, A. *52*, 57 (1844). [5]) Gräbe, A. *263*, 23 (1891).
[6]) Witt und Toeche-Mittler, B. *36*, 4391 (1903).
[7]) Kempf und Moehrke, D. R. P. 256034 (1913); B. *47*, 2620 (1914).

Chinon oxydierbar, ebenfalls durch Kaliumdichromat oder durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure[1]), wodurch auch Chinonphenylimin mit 95% Ausbeute in Chinon übergeht. Hydrochinon wird durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie **Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Silbernitrat** usw., oxydiert; auch die Äther des Hydrochinons geben mit Chromsäuregemisch *Chinon*. Für gewisse Substitutionsprodukte des Hydrochinons, wie z. B. das Anilinohydrochinon scheint Eisenchlorid besonders brauchbar zu sein[2]). *Quantitativ* läßt sich Hydrochinon durch $\frac{n}{10}$-**Jodlösung** bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Chinon oxydieren[3]). Auch durch **Azodicarbonsäureester** geht Hydrochinon in Chinon über[4]), sowie durch fein verteiltes **Palladium**[5]), wobei teilweise auch Chinhydron entsteht. Eigentümlich ist, daß Hydrochinon auch durch **Hydroxylamin** oxydiert wird, wobei natürlich gleichzeitige Oximierung zu *Chinondioxim* stattfindet. Freies Hydroxylamin reagiert nicht, salzsaures Salz wirkt wenig ein, leicht aber bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure.

1 T. Hydrochinon in wenig Wasser gelöst, 2. T. des salzsauren Salzes und 0,5 g konz. Salzsäure liefern nach 12stündigem Stehen reichliche Mengen von *Chinondioxim*[6]).

Ein ganz analoger Vorgang ist die Oxydation von Krokonsäure zu *Leukonsäurepentoxim* durch Hydroxylamin in saurer Lösung: $(CO)_3(C \cdot OH)_2 \rightarrow C_5(NOH)_5$[7]).

Wird die Oxydation des Hydrochinons an bestimmter Stelle unterbrochen, so kann man die dunkelgefärbten *Chinhydrone* als Zwischenprodukte der Reaktion erhalten. Leicht läßt sich die Oxydation des Hydrochinons zum *Chinhydron* mittels **Kaliumpersulfat** ausführen.

Oxydation des Hydrochinons zu Chinhydron. Man läßt Hydrochinon einige Zeit mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpersulfatlösung stehen, wonach sich die Flüssigkeit mit einem dicken Krystallbrei von *Chinhydron* erfüllt. Gibt man Silbersalz hinzu, so geht die Oxydation bald weiter und man erhält *Maleinsäure* (vgl. Oxydativer Abbau)[8]).

In der Naphtalingruppe liefern die Bisubstitutionsprodukte ebenfalls die entsprechenden Chinone; man gewinnt so aus dem α-Amino-β-naphtol das *β-Naphtochinon* in schwefelsaurer Lösung durch **Natriumbichromat**[9]).

Viel schwieriger war es, das o-Chinon der Benzolreihe zu gewinnen. Jackson und Koch[10]) haben durch Einwirkung von **Jod** in Chloroformlösung auf das trockne Bleisalz des Brenzcatechins rote Lösungen erhalten, in denen *o-Benzochinon* durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen werden konnte, ohne daß es in festem Zustande zu erhalten war.

Darstellung von o-Benzochinon. Man erhält es nach Willstätter und Pfannenstiel[11]), wenn man 2,5 g Brenzcatechin in 150 ccm reinem trockenen Äther löst und mit 10,5 g **Silberoxyd** (der doppelten theoretischen Menge) und etwa 8 g geglühtem Natriumsulfat eine Stunde schüttelt. Aus dem Äther krystallisiert das *o-Chinon* in

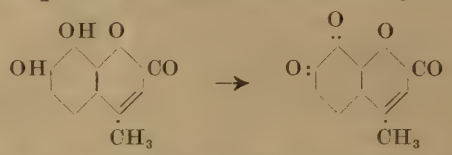
[1]) Schmitt, J. pr. *19*, 302, 317 (1879).
[2]) Willstätter und Majima, B. *43*, 2592 (1910).
[3]) Wieland, B. *43*, 715 (1910).
[4]) Diels und Fritzsche, B. *44*, 3022 (1911).
[5]) Wieland, B. *45*, 491 (1912).
[6]) Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 613 (1887).
[7]) Nietzki und Benckiser, B. *19*, 305 (1886).
[8]) Kempf, B. *39*, 3717 (1906). [9]) Russig, J. pr. *62*, 56 (1900).
[10]) Jackson und Koch, B. *31*, 1458 (1898).
[11]) Willstätter und Pfannenstiel, B. *37*, 4744 (1904).

hellroten Tafeln. Das Gelingen hängt von der absoluten Trockenheit des Silberoxyds ab, das durch Fällen, sorgfältiges Auswaschen mit Wasser, Aceton und absolutem Äther präpariert wird[1]).

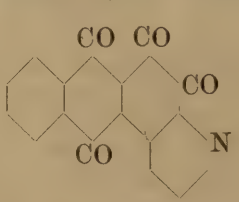
Ein *Dimethyl-o-benzochinon* entsteht in einer Ausbeute von 45% aus 4-Oxy-5-amino-1,2-dimethylbenzol durch Bichromat und verd. Schwefelsäure[2]).

Zu den o-chinoiden Verbindungen gehören auch die Ketochloride und -bromide, die durch Einwirkung von Halogen auf viele Phenole entstehen. 1-Methyl-2-naphtol wird z. B. durch Behandeln mit **Chlor** in *1-Chlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphtalin* verwandelt[3]).

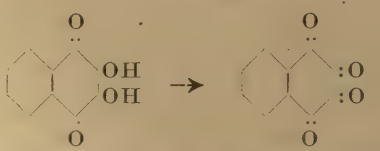
o-Chinone lassen sich in bestimmten Fällen auch aus Brenzcatechinderivaten durch **Bleisuperoxyd in Eisessig oder Acetonlösung** leicht erhalten; so geht das 4-Methyldaphnetin leicht in das *Methylcumarinchinon* über[4]):



Ein o-Chinon der Anthrachinonreihe, das *Alizarinblauchinon*, erhält man durch Oxydation von Alizarinblau in salzsaurer Lösung durch **Natriumhypochlorit,** übrigens auch durch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure usw.[5]).



Halogenierte o-Chinone der Benzolreihe sind schon viel länger bekannt. Man oxydiert Tetrachlor- oder Tetrabrombrenzcatechin in Eisessig am besten durch mit Eisessig verdünnte **Salpetersäure** (1,4) und fällt das *Tetrachlor-o-chinon* durch Wasser. Auch andere Mittel sind verwendbar, nicht Eisenchlorid. Man kann die Chinone auch direkt aus Brenzcatechin durch Chlor oder Brom erhalten[6]). Auch andere kompliziertere o-Chinone lassen sich mit Hilfe von Salpetersäure erhalten, so das *Isonaphtazarin-chinon* aus Isonaphtazarin[7]):



und ebenso geht das Carminazarin in Eisessig durch 50%ige Salpetersäure in *Carmin-azarinchinon* über[8]).

---

[1]) Willstätter und Müller, B. *41*, 2581 (1908).
[2]) Diepolder, B. *42*, 2921 (1909).
[3]) Fries und Hempelmann, B. *41*, 2614 (1908).
[4]) Zincke und Fries, A. *325*, 86 (1902); Fries und Lindemann, A. *404*, 75 (1914). [5]) Bayer & Co., D. R. P. 171836 (1906).
[6]) Zincke, B. *20*, 1776 (1887). [7]) Zincke und Ossenbeck, A. *307*, 1 (1899).
[8]) Dimroth, B. *42*, 1611 (1909).

Andere Dichinone entstehen aus geeigneten Polyoxyanthrachinonen durch **Bleisuperoxyd** in Eisessig oder in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol. So geht z. B. Chinizarin in 1,4,-9,10-*Anthradichinon* (*Chinizarinchinon*) und das Alizarin in 1,2,-9,10-*Anthradichinon* über[1]):

Besser aber erfolgt die gleiche Oxydation mittels **Bleitetraacetats**[1]).

Darstellung von Bleitetraacetat. *In 1 l Eisessig, auf dem Sandbade auf 80° erwärmt, trägt man unter Turbinieren 200 g reine Mennige in sehr kleinen Portionen ein, wobei die Temperatur nicht höher steigen soll. Aus der nötigenfalls filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das Tetraacetat in weißen Nadeln aus, die mit etwas Eisessig gewaschen im Exsiccator getrocknet werden. Das Produkt hat vor dem Superoxyd den Vorzug größerer Reinheit und Einheitlichkeit.*

Bei der Oxydation von Anilin und seinen Homologen können unter bestimmten Bedingungen auch stickstoffhaltige Abkömmlinge von Chinonen entstehen. So bilden sich mittels **Bleisuperoxyd** in Äther oder in ätherischer Eisessiglösung Gemische von *Phenylchinondiimiden* mit *Azokörpern*, wobei als Zwischenstufen der Oxydation die freien Radikale $C_6H_5 \cdot N$: usw. angenommen werden:

$$2\,C_6H_5N: \begin{cases} C_6H_5N:C_6H_4:NH \\ C_6H_5N:NC_6H_5 \end{cases}$$

Aminodurol liefert ebenso *Duryl-durochinon-diimid* und *Azodurol*. Durch dasselbe Agens wird ein Gemisch von Anilin und Triphenylhydrazin zum *Chinonanil-diphenylhydrazon* $(C_6H_5)_2N \cdot N : C_6H_4 : NC_6H_5$ oxydiert[2]).

Bei der Untersuchung des Dibromoxydiphenylmethans (I) ist es Zincke und Walther[3]) geglückt, einen Repräsentanten der Methylenchinonreihe durch direkte Oxydation zu erhalten. Erhitzt man die genannte Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol. **Brom** im Rohr auf 100° vier Stunden, so läßt sich daraus das *Benzylidendibromchinon* (II) in gelben Krystallen isolieren

3. Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen und Chinondiiminen. Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen.

Viel länger als Chinonimin und Chinondiimin ist das leicht zugängliche Chinonchlorimin bekannt, das durch Oxydation von p-Aminophenol mit **Chlorkalk** leicht entsteht. Die beste Methode zu seiner Gewinnung ist folgende:

[1]) Lesser, B. *47*, 2526 (1914); Dimroth und Schultze, A. *411*, 345 (1916); Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. *53*, 484 (1920).

[2]) Stefan Goldschmidt, B. *53*, 28, 59 (1920).

[3]) Zincke und Walther, A. *334*, 367 (1904).

Darstellung von Chinonchlorimin aus p-Aminophenol. 43 g p-Aminophenol werden in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 g Wasser gelöst. Diese Lösung läßt man einfließen in eine Lösung aus 45 g Natriumhydroxyd und 35 g Chlor (statt 28,4 g), das bereitet wird aus 46,6 g Kaliumpermanganat und 302 ccm konzentrierter Salzsäure. Man erhält das *Chlorimin* $O:C_6H_4:NCl$ in fast quantitativer Ausbeute in Form eigelber Flocken, die aus Gasolin umzukrystallisieren sind[1]).

Das leicht zersetzliche *Chinonmonimin* $O:C_6H_4:NH$ erhält man aus p-Aminophenol durch Oxydation in ätherischer Lösung durch trocknes **Silberoxyd** als farblose, sich rasch färbende Krystalle, die bald von selbst verpuffen[2]). Sein beständigeres Phenylderivat, das *Phenylchinonimin* $O:C_6H_4:NC_6H_5$ entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin $OH \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ durch **Quecksilberoxyd** in Benzollösung in Form feuerroter Krystalle[3]).

Oxydiert man dagegen HCl-p-Aminophenol in wäßriger Lösung bei 0° mit sublimiertem **Eisenchlorid,** so entsteht ein Farbstoff, ein Dimeres des Chinonmonimins von anilinochinonartiger Konstitution[4]).

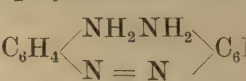
Die Diamine oxydiert man zu *Chinondiiminen* entweder durch **Silberoxyd** oder **Bleisuperoxyd.** Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Silberoxyds vgl. S. 66.

Oxydation von Phenylendiamin zu Chinondiimin. Man löst trocknes p-Phenylendiamin in reinem trocknen Äther und schüttelt mit der doppelten theoretischen Menge ganz trocknen Silberoxyds bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat 2 Stunden. Aus der eingeengten Ätherlösung krystallisiert bei starkem Abkühlen das *Chinondiimin* $NH:C_6H_4:NH$ in farblosen Nadeln aus, die die Haut stark färben und sich rasch in Lösung zu einem grünen Farbstoff polymerisieren.

In wäßriger Lösung ist das Diimin schon vorher bei der Einwirkung von **Bleisuperoxyd** auf Phenylendiamin beobachtet worden[5]), und der daraus entstehende grüne Farbstoff von v. Bandrowski[6]) untersucht.

Chinondimethylimin $CH_3N:C_6H_4:NCH_3$ erhält man am besten durch Oxydation von N-N′-Dimethyl-p-phenylendiamin in Gasolinlösung durch stark überschüssiges **Bleisuperoxyd.** Man filtriert nach wenigen Minuten und erhält farblose Krystalle, deren Lösungen gelb sind und die Haut grünschwarz färben[7]).

Das *o-Chinondiimin* entsteht genau wie die p-Verbindung, ist aber bisher nur in Lösung bekannt und polymerisiert sich alsbald zu *o-Azoanilin*[8]):



Auch das *p-Chinon-dichlordiimin* $ClN:C_6H_4:NCl$ ist darstellbar, und zwar durch Oxydation des p-Phenylendiaminchlorhydrats durch **unterchlorigsaures Natrium,** unter Eiskühlung genau nach demselben Prinzip, wie oben bei der Darstellung des Chinonchlorimins angegeben. Es bildet weiße Krystalle[9]).

---

[1]) Willstätter und Mayer, B. *37*, 1494 (1904).
[2]) Willstätter und Pfannenstiel, B. *37*, 4607 (1904).
[3]) v. Bandrowski, M. *9*, 133 (1888).
[4]) Willstätter und Piccard, B. *42*, 1902 (1909).
[5]) E. Erdmann, B. *37*, 2776, 2906 (1904).
[6]) v. Bandrowski, M. *10*, 127 (1889).
[7]) Willstätter und Pfannenstiel, B. *38*, 2249 (1905).
[8]) Dieselben, B. *38*, 2348 (1905).
[9]) Willstätter und Mayer, B. *37*, 1494 (1904).

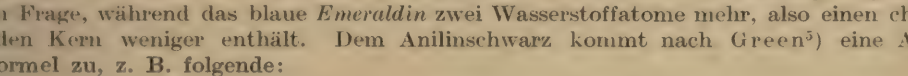
Von besonderem Interesse ist das *Phenylchinondiimin*, $NH:C_6H_4:NC_6H_5$, das durch Oxydation von p-Aminodiphenylamin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ nach derselben Methode entsteht, die oben beim Chinondiimin angegeben. Aus 10 g des Diphenylamins erhält man 9 g krystallisiertes *Diimin*, hellgelbe Prismen[1]). Oxydiert man p-Aminodiphenylamin in konzentriert salzsaurer Lösung mit **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat,** so polymerisiert sich das *Chinondiimin* zum blauen *Emeraldin*, das durch **Bleisuperoxyd** in Benzollösung zu einem roten *Imin* oxydiert werden kann:

$$2\,NH:C_6H_4:NC_6H_5 = C_6H_5N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2(?)\ \text{blau}$$
$$\rightarrow C_6H_5N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NH(?)\ \text{rot}.$$

Dies letztere polymerisiert sich durch 4stündiges Erhitzen mit Wasser auf 150—170° zu einem *Anilinschwarz* (Polymerisationsschwarz)[2]).

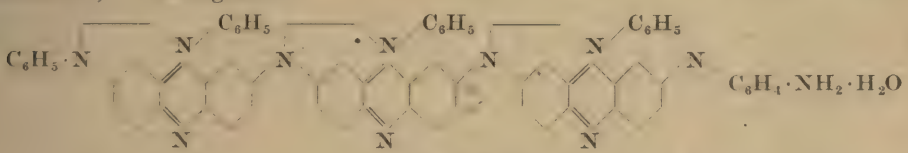
Dies Anilinschwarz ist indessen nicht identisch mit dem durch direkte Oxydation von Anilin zu erhaltenden Produkt, das auch durch Oxydation von Anilinsalz auf der Faser erzeugt wird. Als Oxydationsmittel dienen hierbei **Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat,** in neutraler Lösung **Kalium-** oder **Natriumchlorat** unter Anwendung von Katalysatoren wie **Kupfersulfat** oder **Ammoniumvanadat**[3]), **Magnesiumchloridhydrat**[4]) u. a.

Die Konstitution des Anilinschwarz ist noch nicht endgültig festgestellt. Während es nach Willstätter und Dorogi[3]) vielleicht der Formel entspricht:



$$= C_{48}H_{36}N_8$$

kommt eine solche oder ähnliche Formel nach Green[5]) nur für das sog. *Nigranilin* in Frage, während das blaue *Emeraldin* zwei Wasserstoffatome mehr, also einen chinoiden Kern weniger enthält. Dem Anilinschwarz kommt nach Green[5]) eine Azinformel zu, z. B. folgende:



$$= C_{66}H_{45}N_{11}\cdot H_2O.$$

Darstellung von (grünlichem) Anilinschwarz. Man erhitzt 10 g Anilinchlorhydrat und 5 g Natriumchlorat in 35 ccm Wasser mit 20 g Magnesiumchlorid $MgCl_2$, 6 H_2O 2 Stunden auf 90° und erhält 8,3 g Anilinschwarz[4]). — Man versetzt 25,9 g Anilinsalz in 300 ccm Wasser mit 2,5 g Kaliumchlorat und 0,03 g vanadinsaurem Ammonium, saugt nach 6 Stunden ab und wäscht mit Ammoniak sorgfältig aus (Chloratschwarz). Nimmt man mehr Chlorat (13 g) und 0,04 g Vanadat, so erhält man Oxydationsschwarz[3]).

Diphenyl-p-phenylendiamin wird am besten zu dem zugehörigen *Diphenylchinondiimin* $C_6H_5N:C_6H_4:NC_6H_5$ oxydiert, wenn man seine kochende alkoholische Lösung mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder **Quecksilberoxyd** behandelt oder Sauerstoff einleitet[6]). Es bildet braungelbe glänzende Krystalle. Das

[1]) Willstätter und Moore, B. *40*, 2672 (1907); vgl. Caro, Verhandl. d. Naturf. und Ärzte, *1896*, 2, I, 119. [2]) Willstätter und Moore, B. *40*, 2665 (1907).

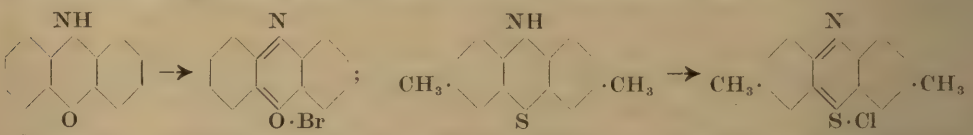
[3]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2147, 4126 (1909).

[4]) K. A. Hofmann, Quoos und Schneider, B. *47*, 1994 (1914).

[5]) Green und Wolff, B. *44*, 2571 (1911); Green und Woodhead, Soc. *97*, 2388 (1910), *101*, 1117 (1912), B. *45*, 1955 (1912); vgl. auch Bucherer, B. *40*, 3418 (1907). [6]) v. Bandrowski, M. *8*, 478 (1887).

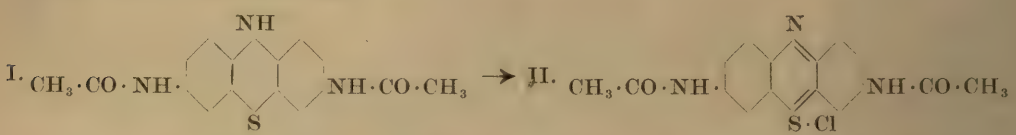
analoge *Toluchinon-ditolylimin* muß wegen seiner großen Unbeständigkeit gegen Säuren in alkalischer Lösung hergestellt werden. Man oxydiert Ditolyl-toluylendiamin $C_7H_7\overset{(5)}{N}H \cdot C_6H_3(\overset{(1)}{C}H_3) \cdot \overset{(2)}{N}HC_7H_7$, in heißem Alkohol gelöst mit einer starken wäßrigen Lösung von **ammonikalischem Kupfernitrat.** Das *Diimin* $C_7H_7N : C_6H_3(CH_3) : NC_7H_7$ krystallisiert in orangeroten prismatischen Nadeln[1]).

Phenoxazine und Derivate davon werden durch Oxydationsmittel wie **Brom** oder **Eisenchlorid** in alkoholischer Lösung oxydiert zu *Phenazoxoniumsalzen* mit vierwertigem Sauerstoff; genau so verhalten sich das Thiodiphenylamin und seine Derivate, die in *Phenazthioniumverbindungen* übergehen beim Behandeln mit einer 2—3%igen alkoholischen Bromlösung unter Eiskühlung oder durch eiskaltes alkoholisches Eisenchlorid, wobei farbige Ferrochloriddoppelsalze des Phenazthioniumchlorids entstehen:



Phenoxazin — Phenazoxoniumbromid — Thioditolylamin — Dimethylphenazthioniumchlorid

Diacetyl-leukothionin (I) wird in Eisessiglösung durch Eisenchlorid zum *Diacetylthioninchlorid* (Diacetamino-phenazthioniumchlorid) (II), einem basischen Farbstoffe, oxydiert



Die Auffassung der Körper als orthochinoide Verbindungen stützt sich auf die Ähnlichkeit der letzteren Verbindung mit dem obigen Dimethylphenazthioniumsalz und der Unmöglichkeit einer parachinoiden Auffassung des letzteren[2]).

4. Bildung von Indophenolen, Indoanilinen, Indaminen.

(Vgl. auch Oxyd. Gr. XIV, 7, Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen.)

Bei der Bildung dieser Farbstoffe entstehen intermediär vielleicht ebenfalls Chinonimine bzw. Chinondiimine, wie unter 3. soeben geschildert, oder es bilden sich zuerst die Leukoverbindungen der Farbstoffe. Oxydiert man p-Amidophenol mit einem Phenol, so entsteht ein *Indophenol*:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H \cdot C_6H_4 \cdot OH \rightarrow O : C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

Die Oxydation erfolgt durch **Chlornatron** oder bei Gegenwart von Alkali durch Bichromat oder Luft. Reduktion liefert Dioxydiphenylamin, das in alkalischer Lösung durch **Luftsauerstoff** oder **Quecksilberoxyd** wieder zum Farbstoff wird[3]).

---

[1]) Green, B. *26*, 2772 (1893).

[2]) Kehrmann, B. *34*, 4170 (1901); *39*, 922 (1906).

[3]) Witt und Köchlin, D. R. P. 15915 (1881); Schneider, B. *32*, 690 (1899); Möhlau, B. *16*, 2850 (1883); Heller, A. *392*, 16 (1912).

Die Bildung der *Indoaniline* kann ebenfalls in alkalischer Lösung durch Hypochlorit erfolgen, oder in essigsaurer Lösung durch Bichromat[1]):

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_{10}H_7 \cdot {}^{(\alpha)}OH = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_6 : O$$

Amino-Dimethylanilin — α-Naphtol — (α-)Naphtolblau (Indoanilin)

Darstellung von Indoanilin. Zur Erzielung quantitativer Ausbeuten oxydiert man am besten in neutraler oder carbonatalkalischer Lösung durch **Bleisuperoxyd** oder Braunstein bei Gegenwart von Natriumphosphat. 10,8 g p-Diamin und 10 g Phenol löst man in 1500 g Wasser; hinzu gibt man eine Bleisuperoxydpaste von 48 Teilen PbO_2, die mit 50 g Natriumphosphat und 35 g Natriumbicarbonat und Wasser versetzt war. Das sofort entstehende Indoanilin scheidet sich in Krystallen nahezu vollkommen aus oder kann durch Alkohol extrahiert werden[2]).

Der Wirkungswert des Bleisuperoxyds, *das häufig in Pastenform in den Handel kommt, wird jodometrisch wie der des Braunsteins bestimmt. Das bei seiner Verwendung als Oxydationsmittel nach PbO_2 (239) = PbO (223) + O (16) zuweilen in Lösung gegangene Blei kann dann durch Natriumsulfat ausgefällt werden. Zuweilen kann man nach dem Eindampfen die Lösung durch Alkohol von dem Rest des Bleisalzes befreien, ev. durch Schwefelwasserstoff, wenn dieser ohne Wirkung auf das Oxydationsprodukt ist. Bei den Oxydationen mit Bleisuperoxyd pflegt die zu oxydierende Substanz nicht Sauerstoff aufzunehmen, sondern nur Wasserstoff abzugeben.*

Die durch Reduktion entstehenden Leukoverbindungen der Indoaniline werden ebenfalls in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff wieder zum Farbstoff oxydiert.

Bei der Oxydation von p-Diaminen mit Aminen in **neutraler Lösung durch Bichromat** in der Kälte entstehen *Indamine.*

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : NH$$

p-Phenylendiamin — Anilin — Phenylenblau

Hierher gehören z. B. *Bindschedlers Grün* und *Toluylenblau*, letzteres entsteht durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Toluylendiamin[3]).

5. Bildung von Chinonen, welche die Chinongruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone).

Solche Chinone können entstehen durch Oxydation von p-Biderivaten des Diphenyls, Stilbens, Azobenzols, ja auch bei kondensierten Ringsystemen, wie beim Naphtalin, sind sie in neuerer Zeit beobachtet worden.

Wenn man p-Dioxydiphenyl (Diphenol), in Benzol suspendiert, ein paar Minuten mit **Bleisuperoxyd** oder **Silberoxyd** schüttelt, so erhält man leicht das in schönen gelben Nadeln krystallisierende *Diphenochinon* $O : C_6H_4 : C_6H_4 : O$. Besser wird aber zuerst in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd in der Kälte das *Chinhydron* dargestellt und dies in Benzollösung bei Siedetemperatur weiteroxydiert. o-Diphenol ist nicht oxydierbar[4]).

Gewisse Abkömmlinge des Diphenochinons sind schon lange bekannt, so das *Coerulignon.* (Vgl. dazu Gruppe XIV, 5.)

Eine ganz analoge Reaktion läßt sich in der Benzidinreihe ausführen. Benzidin selbst gibt eine Azoverbindung (vgl. Gruppe XIV, 9 Verküpfung von

[1]) Möhlau, B. *16*, 2851 (1883); Bayrac, Bl. [3] *11*, 1130 (1895).
[2]) Akt.-Ges. f. Anil.-Fabr., D. R. P. 179294 (1906).
[3]) Witt, B. *12*, 933 (1879); Nietzki, B. *16*, 464 (1883).
[4]) Willstätter und Kalb, B. *38*, 1235 (1905).

Stickstoffatomen), aber Tetramethylbenzidin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ läßt sich zu einer chinoiden Verbindung oxydieren, wenn man in seine Lösung in 30%iger Schwefelsäure und Alkohol überschüssiges **Chlor** oder auch **Stickstofftrioxyd** unter Kühlung einleitet. Man erhält das *Diphenochinon-N-N'-tetramethyldiimoniumsulfat* in roten Prismen[1]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ SO_4H \end{matrix} \!\!> N : C_6H_4 : C_6H_4 : N < \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ SO_4H \end{matrix} \;,\; 2\,H_2O$$

Mit **unterchloriger Säure** erhält man aus Benzidin *Diphenochinondichlordiimin*, auch **Eisenchlorid** liefert analoge Produkte[2]).

Auf die Bildung solcher Diphenochinon-derivate ist auch die bekannte blaue Diphenylaminreaktion der Salpetersäure zurückzuführen. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Diphenylamin entsteht nämlich zuerst *Tetraphenylhydrazin*, das sich zu *Diphenylbenzidin* umlagert,

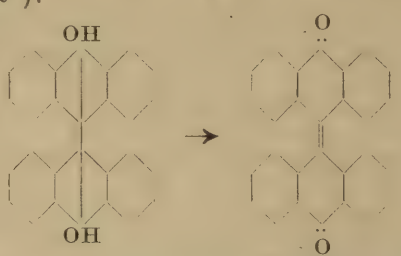
$$2\,(C_6H_5)_2NH \rightarrow (C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$$

welch letzteres dann bei weiterer Einwirkung das tiefblaue *Chinonimoniumsalz* des *Diphenylbenzidins* liefert:

$$C_6H_5N : C_6H_4 : C_6H_4 : N(HCl) \cdot C_6H_5$$

Man erhält es am besten durch Oxydation des Diphenylbenzidins mit **Bichromat und Schwefelsäure**[3]).

Zu den Diphenochinonen gehört auch das *Bianthron*, das aus Dianthranol durch Oxydation mittels **Kaliumpersulfat** oder **Wasserstoffsuperoxyd** in alkalischer Lösung entsteht[4]):



Über die weitere Umwandlung solcher Körper zu Benz- und Naphtodianthronen vgl. Oxyd. XIV, 5.

Ein Analogon des Diphenochinons ist nach verschiedenen Richtungen hin das *Amphi-*(2,6-)*naphtochinon*, das durch Oxydation reinen 2,6-Dioxynaphtalins entsteht.

Darstellung von Amphinaphtochinon aus 2,6-Dioxynaphtalin. Man behandelt zu diesem Zweck 3 g des Dioxykörpers in 250 ccm trocknen Benzols mit einem großen Überschuß scharf getrockneten Bleisuperoxyds. Das *Amphichinon* ist rotgelb gefärbt und ein starkes Oxydationsmittel. Ganz analog entsteht das *Dichloramphi-2,6-naphtochinon* aus 1,5-Dichlor-2,6-Dioxynaphtalin[5]).

---

[1]) Willstätter und Kalb, B. *37*, 3768 (1900).
[2]) Schlenk und Knorr, A. *363*, 313 (1908).
[3]) Kehrmann und Micewicz, B. *45*, 2641 (1912); Wieland, B. *46*, 3296 (1913); Marqueyrol und Muraour, Bl. [4] *15*, 186 (1914).
[4]) H. Meyer, Bondy und Eckert, M. *33*, 1447 (1912).
[5]) Willstätter und Parnas, B. *40*, 1406, 3971 (1907).

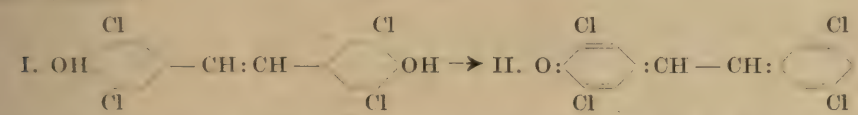
2,3-Dioxynaphtalin, sowie 1,4-Dichlor-2,3-Dioxynaphtalin zu einem Chinon zu oxydieren, gelingt nicht[1]).

Zweikernchinone im erweiterten Sinne.

p-p-Dioxydiphenylmethan $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$ ist auf keine Weise zu einem Chinon zu oxydieren[2]), während p, p-Dioxystilben durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat in *Stilbenchinon* übergeführt werden kann oder noch besser durch Einwirkung von **Brom** und Behandlung des entstandenen Dibromides mit 10%iger Natriumacetatlösung[3])

$$\underset{\text{p,p-Dioxystilben}}{OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4OH} \rightarrow \underset{\text{Stilbenchinon}}{O : C_6H_4 : CH \cdot CH : C_6H_4 : O.}$$

In ähnlicher Weise kann Tetrachlor-p-dioxystilben (I) durch **Salpetersäure** (sp. Gew. 1,51) in Eisessiglösung zu *Tetrachlor-stilbenchinon* (II) oxydiert werden:



aber noch besser über das Dibromid hinweg, das durch Kochen mit Wasser in Acetonlösung mit 80—90% Ausbeute in das *Chinon* überführbar ist. Das Chinon besitzt das Aussehen des roten Phosphors[4]). Das *Hexachlor-stilbenchinon* kann auch durch Oxydation mit **Braunstein** oder **Bleisuperoxyd** aus Hexachlordioxystilben gewonnen werden.

Analog wie das Dioxystilben verhält sich das p-Azophenol $OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, das bei kurzem Schütteln in ätherischer Lösung mit trocknem Silberoxyd in *Chinonazin* $O : C_6H_4 : N \cdot N : C_6H_4 : O$ übergeht[5]).

XIII. Herausnahme von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sind.

(*Intramolekulare Oxydationen und Dehydrierungen.*)

Hierher gehören folgende Fälle:

1. Oxydation bzw. Dehydrierung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe (Terpenkohlenwasserstoffe) und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate zu aromatischen Verbindungen (S. 74).

2. Oxydation hydrierter aromatischer Säuren zu Benzolderivaten (S. 77).

3. Wasserstoffentziehung bei heterocyclischen Ringsystemen (hydrierte Pyridine usw. S. 78).

---

[1]) Zincke und Fries, A. *334*, 342 (1904).
[2]) Willstätter und Benz, B. *39*, 3482 (1906).
[3]) Zincke und Münch, A. *335*, 157 (1904).
[4]) Zincke und Fries, A. *325*, 54, 81 (1902).
[5]) Willstätter und Benz, B. *39*, 3486 (1906).

4. Intramolekularer Ringschluß durch Wasserstoffentziehung (Synthese von Chinolin, Osotetrazin usw. S. 84).

1. Dehydrierung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe (Terpenkohlenwasserstoffe usw.) und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate zu aromatischen Verbindungen.

Die Überführung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe usw. in echte Benzolderivate gelingt am besten durch Erhitzen mit den **Halogenen.** Behandelt man Pinen mit **Jod,** so geht es, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute, in *Cymol* über[1]).

$$\underset{\text{Pinen}}{C_{10}H_{16}} + 2\,J = \underset{\text{Cymol}}{C_{10}H_{14}} + 2\,HJ.$$

Erhitzt man Campher (5 T.) längere Zeit mit Jod (1 T.), so ist neben Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe das Hauptprodukt der Einwirkung *Carvacrol*[2])

$$\underset{\text{Campher}}{C_{10}H_{16}O} + 2\,J = \underset{\text{Carvacrol}}{C_{10}H_{13}\cdot OH} + 2\,HJ$$

Salpetersäure kann zu nitrierten Benzolderivaten führen. So geht Dihydro-p-xylol in *Dinitro-p-xylol* über[3]).

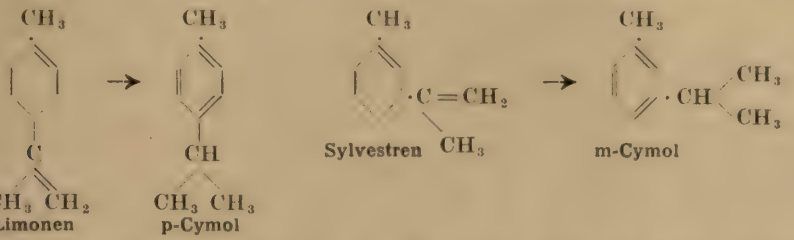
Sehr viele Hexahydrobenzolderivate gehen durch Behandeln mit **Brom und Aluminiumbromid** in *bromierte Benzolkörper* über, so liefert Hexahydro-p-xylol $C_6H_{10}(\overset{1,4}{C}H_3)_2$ *Tetrabrom-p-xylol* $C_6Br_4(\overset{1,4}{C}H_3)_2$[4]). Hexahydropseudocumol $C_6H_9(\overset{1,2,4}{C}H_3)_3$ geht durch dasselbe Reagens in *Tribrompseudocumol* $C_6Br_3(\overset{1,2,4}{C}H_3)_3$ über[5]). Hexamethylen $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$ selbst kann durch mehrtägiges Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150—200° in *1,2,4,5-Tetrabrombenzol* $C_6H_2\overset{1,2,4,5}{Br}_4$ übergeführt werden[6]).

Die Aluminiumbromid-methode ist auf die cyclischen Terpene nicht übertragbar wegen der dabei auftretenden starken Verharzung. Hier führt die von Baeyer und Villiger[7]) ersonnene Methode der „erschöpfenden Bromierung" zum Ziel, welcher der Gedanke zugrunde liegt, die Bromwasserstoffadditionsprodukte der Terpene durch Bromierung in Derivate des Benzolhexabromids überzuführen und diese durch Behandlung mit Zink und Salzsäure zu einem echten Benzolkörper zu reduzieren, wie Benzolhexabromid selbst zu Benzol.

Überführung des Dipentens (Limonens) in Cymol. Man trägt z. B. Dipentendihydrobromid in Brom ein, dem etwas Jod zugesetzt wird, um vollständige Bromierung zu bewirken, die schon in der Kälte unter Kühlung glatt vor sich geht. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung behandelt man das durch Ausäthern isolierte Produkt in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und schließlich zur vollständigen Entbromung mit Natrium und Alkohol. Zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe läßt man noch

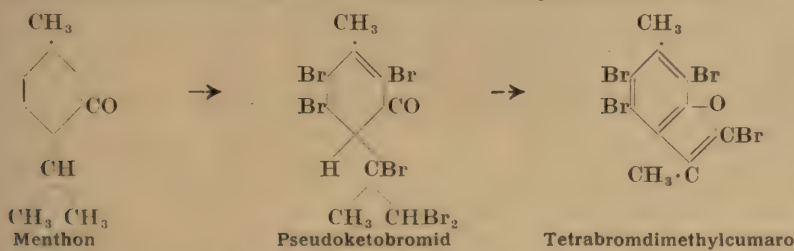
[1]) Kekulé, B. *6*, 437 (1873).
[2]) Kekulé und Fleischer, B. *6*, 935 (1873); Armstrong und Miller, B. *16*, 2259 (1883). [3]) v. Auwers und Hessenland, B. *41*, 1817 (1908).
[4]) Markownikoff, C. r. *115*, 440, (1892); B. *25*, Ref. 857 (1892).
[5]) Konowalow, B. *20*, Ref. 571 (1887). [6]) Zelinsky, B. *34*, 2803 (1901).
[7]) Baeyer und Villiger, B. *31*, 1401, 2076 (1898); *32*, 2429 (1899).

Permanganatlösung einwirken, bis sich der Kohlenwasserstoff als beständig dagegen erweist. 4,5 g Limonen liefern so 2 g p-*Cymol*, Carvestren und Sylvestren geben reines m-*Cymol*:



Bei *gem*-Dimethylgruppen tritt Wanderung der einen Methylgruppe ein, so liefert Euterpen *1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol*, Isogeraniolen *Trimethylbenzolderivate*, Ionen *1,2,6-Trimethylnaphtalin*.

Auch sauerstoffhaltige Glieder der Terpenreihe lassen sich durch erschöpfende Bromierung in aromatische Verbindungen überführen. Menthon geht so beim Behandeln des Bromierungsproduktes mit Alkalien über ein Pseudoketobromid hinweg in *Tetrabrom-dimethylcumaron* über:



Behandelt man das Bromierungsprodukt zuerst mit Bicarbonat und dann wie oben mit Zinkstaub und Salzsäure, sowie mit Natrium und Alkohol, so erhält man reines *Thymol* $C_6H_3\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}_3H_7 \cdot \overset{3}{O}H$[1]).

Eine weitere Wasserstoffentziehungsmethode besteht im Erhitzen der hydroaromatischen Verbindungen mit **wasserfreiem Kupfersulfat.**

Oxydation des Menthols zu Cymol. Man erhitzt z. B. 5 g Menthol damit im Rohr auf 250—280°. Beim Öffnen des Rohrs entweicht Schwefeldioxyd in Strömen: das gebildete *Cymol* wird mit Wasserdampf abgeblasen.

$$C_{10}H_{20}O + O_2 = C_{10}H_{14} + 3\,H_2O$$

Ebenso läßt sich der Kohlenwasserstoff Menthen in *Cymol* überführen[2]).

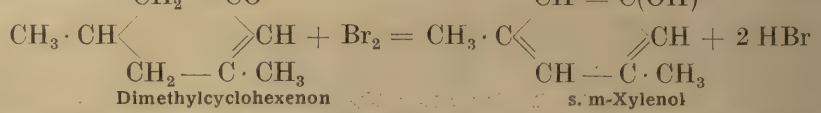
Auch durch **Überleiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd** läßt sich Wasserstoff herausoxydieren. Acenaphten geht so zu 90% in *Acenaphthylen* über[3]).

Tetrahydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$ liefert nach derselben Methode *Carbazol* $C_6H_4\overset{NH}{<}C_6H_4$[4]). Tetrahydroacridin ebenso *Acridin*[5]), während Tetra-

[1]) Baeyer und Seuffert, B. *34*, 40 (1901).
[2]) Brühl, B. *24*, 3374 (1891); *25*, 143 (1892).
[3]) Blumenthal, B. *16*, 502 (1883). [4]) Borsche, A. *359*, 74 (1908).
[5]) Borsche, B. *41*, 2203 (1908).

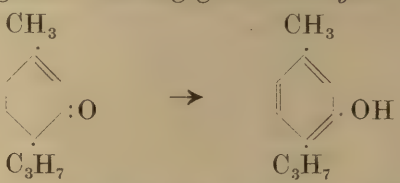
hydroacridon schon beim **Erhitzen im** trocknen **Luftstrom** bei 280° zu *Acridon* oxydiert wird und durch **Zinkstaubdestillation** in Acridin übergeht[1]).

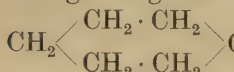
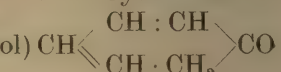
Verhältnismäßig leicht spalten die ungesättigten Ketone der hydroaromatischen Reihe den Wasserstoff ab und gehen in rein aromatische Verbindungen über. Behandelt man die aus den Alkyliden- oder Benzyliden-bisacetessigestern leicht entstehenden Cyclohexenone in Eisessig unter Kühlung mit der berechneten Menge **Brom** (**in Eisessig**) und erhitzt nach längerem Stehen bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung, so erhält man in sehr glatter Reaktion *symmetrisch disubstituierte Phenole*[2]), z. B.

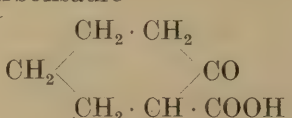


Dimethylcyclohexenon — s. m-Xylenol

Denselben Vorgang bewirkt **Eisenchlorid**; so geht Δ^1-Menthenon beim Erhitzen damit in essigsaurer Lösung glatt in *Thymol* über[3]).

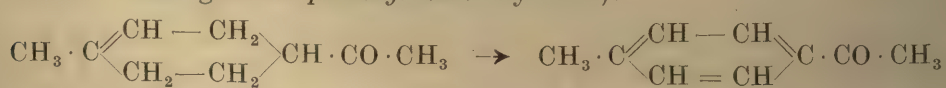


Die schrittweise Oxydation in derselben Richtung durch Brom von den gesättigten Ketonen aus hat Kötz[4]) verfolgt, der vom Cyclohexanon  aus so zum Cyclohexadiënon (Phenol)  und von der Cyclohexanoncarbonsäure



zur Salicylsäure $C_6H_4(^1OH)(^2COOH)$ gelangte.

Manchmal genügt **alkoholische Schwefelsäure** schon zur Oxydation, wie das Auftreten von schwefliger Säure zeigt. Tetrahydro-p-acetyltoluol wird auf diese Weise glatt zu *p-Acetyltoluol* oxydiert[5]):



Auch andere extracyclische hydrierte Ketone verhalten sich gleich[6]), und auch der Übergang von Terpinen und α-Phellandren in Cymol ist auf die gleiche Reaktion zurückzuführen[7]).

Eine sehr glatte Dehydrogenierung der Hexamethylenderivate läßt sich erzielen, wenn ein solches im Dampfzustand über fein verteiltes **Palladium**

[1]) **Tiedtke**, B. *42*, 623 (1909).
[2]) **Knoevenagel und Klages**, A. *281*, 109 (1894).
[3]) Berichte von Schimmel & Co., 1910, II, 82; **Rabe und Pollock**, B. *45*, 2926 (1912). [4]) **Kötz**, A. *358*, 183 (1907).
[5]) **Wallach**, A. *324*, 91 (1902). [6]) **Wallach**, A. *360*, 43 (1908).
[7]) **Wallach**, A. *275*, 106 (1893).

geleitet wird. So liefert Hexamethylen *Benzol* und Wasserstoff, glatt bei 300°, während bei niedrigerer Temperatur der Prozeß unvollständig, bei 100—110° geradezu umkehrbar wird, so daß man aus Benzol Hexamethylen (Cyclohexan) darstellen kann. Da Paraffine ebensowenig dehydriert werden, wie Cyclopentan oder Cycloheptan, so ergibt sich daraus eine Trennung des Cyclohexans von diesen anderen Kohlenwasserstoffen[1]). Vgl. dazu jedoch die Angaben von Tausz und von Putnoky (B. 52, 1575 [1919]).

Auch bei gewöhnlicher Temperatur vermag fein verteiltes Palladium zu dehydrieren. Dihydronaphtalin geht in *Naphtalin* und Tetrahydronaphtalin über, Dihydroanthracen in *Anthracen* beim bloßen Schütteln mit der gleichen Menge Palladium. Vgl. Oxyd. Gr. XXII[2]).

Fein verteiltes **Nickel** bewirkt ebenfalls Dehydrierungen. Cyclohexylamin liefert bei 350° *Anilin*, Piperidin *Pyridin*, Tetra- und Dekahydrochinolin *Chinolin*[3]).

2. Oxydation hydrierter aromatischer Säuren zu Benzolderivaten.

Für die Oxydation hydrierter Benzolcarbonsäuren erweist sich meist entweder die **Brommethode** oder die mittels **Ferricyankalium** als zweckmäßig.

Behandelt man Succinylobernsteinsäureester

$$CH_2 \cdot C(OH) : C \cdot COOR$$

$$COOR \cdot C : C(OH) \cdot CH_2$$

mit überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff, so erhält man beim gelinden Erwärmen quantitativ *Dioxy-terephtalsäureester* $(OH)_2C_6H_2(COOC_2H_5)_2$[4]), der auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wenn auch nicht so glatt, entsteht[5]).

Eine Oxydation des genannten Esters findet auch bei der Einwirkung von alkalischem **Hydroxylamin** statt. Unter Verlust von vier Wasserstoffatomen und Kohlensäure geht er in *Chinondioxim-monocarbonester* $C_6H_3(:NOH)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ über[6]).

Von sonstigen Dihydrosäuren wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure in Form des Esters schon bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade durch **Luftsauerstoff** zum *Terephtalester* oxydiert, sehr leicht auch durch **Permanganat**[7]). Bei diesem Ester findet auch Selbstoxydation unter gleichzeitiger Reduktion eines Teiles zur Hexahydroverbindung statt bei Gegenwart von Palladiummohr[8]):

$$\underset{\text{Dihydroterephtalsäure-ester}}{3\,C_6H_6(COOR)_2} = \underset{\text{Terephtalsäure-ester}}{2\,C_6H_4(COOR)_2} + \underset{\text{Hexahydroterephtalsäure-ester}}{C_6H_{10}(COOR)_2}.$$

Die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, die durch Permanganat zerstört wird, läßt sich durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung zur *Terephtalsäure* oxy-

[1]) Zelinsky, B., B. *44*, 3121 (1911); *45*, 3678 (1912).
[2]) Wieland, B. *45*, 484 (1912).
[3]) Sabatier und Gaudion, C. r. *165*, 309 (1917); C. *1918*, I. 268.
[4]) Herrmann, A. *211*, 328 (1882).
[5]) Levy und Curchod, B. *22*, 2107 (1889).
[6]) Jeanrenaud, B. *22*, 1282 (1889).
[7]) Baeyer, A. *251*, 292 (1889).
[8]) Knoevenagel und Bergdolt, B. *36*, 2858 (1903).

dieren[1]), ebenso die Dihydrocuminsäure zur *Cuminsäure*[2]) und die Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure zur *Terephtalsäure*[3]).

Sehr glatt lassen sich die Tetrahydrosäuren durch Erhitzen mit der berechneten Menge Brom zu aromatischen Säuren oxydieren. Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure (0,75 g) geht durch Erhitzen mit 4 Atomen Brom im Rohr auf 200° glatt in *p-Toluylsäure* (erhalten 0,72 g) über; ebenso Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, die durch Permanganat zerstört wird, bei 200° in *Terephtalsäure*[4]).

Die vollständig hydrierten ein- und zweibasischen Säuren werden am besten durch Erhitzen mit 6 Atomen Brom im Rohr auf 200° dehydrogeniert. So kann man Hexahydroterephtalsäure in *Terephtalsäure* und Hexahydro-p-toluylsäure mit 95% Ausbeute in *p-Toluylsäure* umwandeln. Die o- und m-Derivate geben weniger gute Ausbeute[5]).

Hexahydrobenzoësäure $C_6H_{11} \cdot COOH$ geht nach der Methode von Brühl (s. o. unter 1.) durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat im Rohr auf 290° in Benzoësäure über. Ausbeute gering[6]). Wesentlich besser gelingt dies durch katalytische Dehydrierung mittels Palladiummohr, wobei die Reaktion am besten mit dem Ester der Hexahydrobenzoësäure im Vakuum bei 290—300° vorgenommen wird[7]).

Erhitzt man Hexahydromellithsäure $C_6H_6(COOH)_6$ mit **konzentrierter Schwefelsäure** zum Sieden, so werden ebenfalls Benzolcarbonsäuren gebildet, und zwar entstehen unter Kohlensäureverlust die 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetracarbonsäure, *Prehnit-* und *Mellophansäure* $C_6H_2(COOH)_4$, sowie die 1,3,5-Tricarbonsäure, die *Trimesinsäure* $C_6H_3(COOH)_3$[8]).

3. Wasserstoffentziehung bei heterocyclischen Ringsystemen und der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in offener Kette.

Auch bei hydrierten hexa- und pentacyclischen Basen kann die Herausoxydation von Wasserstoffatomen durch **Halogene** oder andere Mittel bewirkt werden[9]). A. W. Hofmann hatte gefunden, daß aus Piperidin durch Erhitzen mit Brom in wäßriger Lösung gebromte *Pyridin*-Derivate entstehen können. Als er Acetpiperidid $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ mit 4 Atomen **Brom** erhitzte, erhielt er neben dem *Dibrompyridin* reines *Pyridin*[10]). Wird trocknes salzsaures Piperidin mit 10 Atomen Brom auf 180° erhitzt, so entsteht *Dibrompyridin*[11]). Ähnlich hat Ladenburg aus Tropidinbromhydrat $C_8H_{14}NBr$ durch Erhitzen mit 10 Atomen Brom bei 165° nach komplizierter Reaktion *Dibrompyridin* $C_5H_3NBr_2$ erhalten[12]).

Jod vermag ebenfalls Dehydrogenierungen zu bewirken. Erhitzt man Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ in absolut alkoholischer Lösung mit 4 Atomen Jod

---

[1]) Baeyer, A. *245*, 184 (1888).
[2]) Baeyer und Villiger, B. *29*, 1927 (1896). [3]) Herb, A. *258*, 49 (1890).
[4]) Einhorn und Willstätter, A. *280*, 91 (1894).
[5]) Einhorn und Willstätter, A. *280*, 88 (1894).
[6]) Markownikoff, B. *25*, 3359 (1892).
[7]) Zelinsky und Uklonskaja, B. *45*, 3677 (1912).
[8]) Baeyer, A. Spl. *7*, 23 (1870); A. *166*, 325 (1873).
[9]) A. W. Hofmann, B. *12*, 984 (1879).
[10]) A. W. v. Hofmann, B. *16*, 586 (1883).
[11]) Schotten, B. *15*, 427 (1882). [12]) Ladenburg, A. *217*, 148 (1883).

unter Druck im Rohr im Wasserbad, so wird unter ziemlich glatter Umsetzung *Chinolin* C_9H_7N gebildet. Tetrahydroisochinolin $C_9H_{11}N$ gibt nur zu kleinem Teile *Isochinolin*, Piperidin verharzt[1]). Auch gewisse hydrierte Alkaloide konnten so in wasserstoffärmere Alkaloide umgewandelt werden, Corydalin $C_{22}H_{27}O_4N$ z. B. in *Dehydrocorydalin* $C_{22}H_{23}O_4N$[2]). Dieselbe Umwandlung gelingt beim Corydalin übrigens auch durch Erhitzen mit alkoholischer Bromlösung[3]) oder beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mit feuchtem Silberoxyd[4]).

Sehr glatt gelingt die Oxydation des Hydrohydrastinins zum *Hydrastinin* durch Jod und Kaliumacetat (zur Bindung von HJ)[5]).

Der Übergang von Piperidinderivaten in solche des *Pyridins* und der des Tetrahydrochinolins in *Chinolin* läßt sich zum Teil in sehr glatter Weise noch nach folgenden Methoden bewerkstelligen. Königs fand, daß Piperidin (10 g) sehr leicht durch mehrstündiges Erhitzen (7 Std.) mit überschüssiger **konzentrierter Schwefelsäure** auf 300° zu *Pyridin* oxydiert wird, wobei daneben noch Sulfonsäuren entstehen[6]). Erhitzt man Piperidin (10 g) mit der zwölffachen Menge **Silberacetat** in essigsaurer Lösung auf 180°, so erhält man 3,5 g reines *Pyridin*; Coniin $C_8H_{17}N$ (4,5 g) läßt sich mit der achtfachen Menge desselben Oxydationsmittels in verdünnt essigsaurer Lösung bei 180° gut in *Conyrin* $C_8H_{11}N$ (2,6 g) überführen[7]).

Auch die **Destillation über Zinkstaub** ist hier mit Vorteil anwendbar. 20 g salzsaures Coniin geben so 7 g reines *α-Propylpyridin* (Conyrin)[8]). Piperazin $C_4H_{10}N_2$ liefert ebenso das *Pyrazin* $C_4H_4N_2$[9]). Der Zinkstaub wirkt vermöge seines Sauerstoffgehalts.

Bei den hydrierten Chinolinen kann der Übergang in ähnlicher Weise vor sich gehen. Konzentrierte Schwefelsäure liefert bei 220—300° *Chinolin*; durch Salpetersäure ist die Oxydation nicht ausführbar. Überschüssiges Brom bildet *Tribromchinolin*[10]). Sehr gut ist **Quecksilberoxyd** anwendbar, das beim Erhitzen reichliche Mengen *Chinolin* aus Tetrahydrochinolin erzeugt; noch besser **Mercuriacetat**, das bei sechsstündigem Erhitzen mit 5 g der Tetrahydrobase 3,7 g reines *Chinolin* liefert[11]). Endlich wirkt auch **Nitrobenzol** oxydierend; schon beim längeren Erhitzen am Rückflußkühler ist die Umwandlung zu bewerkstelligen. Piperidin wird durch Nitrobenzol bei 250—260° wohl oxydiert, aber die Ausbeuten an Pyridin sind schlechte[12]).

Die nach der Hantzschschen Synthese darstellbaren Dihydropyridinderivate werden am besten durch **gasförmige salpetrige Säure** zu *Pyridinen* oxydiert.

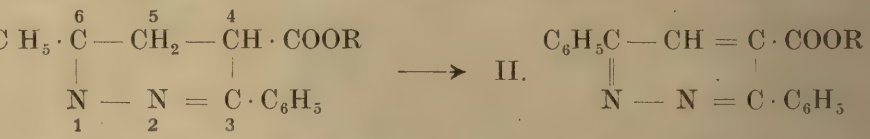
Oxydation von Dihydropyridinderivaten zu Pyridinen. Man löst z. B. Dihydrocollidindicarbonsäureester $C_5H_2N(CH_3)_3(COOR)_2$ in Alkohol, kühlt durch Wasser und leitet Stickstofftrioxyd ein, bis eine Probe sich klar in verdünnter Salzsäure löst (das

[1]) E. Schmidt, Ar. *237*, 563 (1899).
[2]) Ar. *234*, 489 (1896), *236*, 212 (1898).
[3]) Martindale, Ar. *236*, 238 (1898).
[4]) Dobbie und Marsden, Soc. *71*, 659 (1897).
[5]) Bayer & Co., D. R. P. 267272 (1913).
[6]) Königs, B. *12*, 2342 (1879). [7]) Tafel, B. *25*, 1621 (1892).
[8]) A. W. Hofmann, B. *17*, 825 (1884). [9]) Stoehr, J. pr. *47*, 139 (1893).
[10]) Königs, B. *16*, 736 (1883). [11]) Tafel, B. *25*, 1622 (1892).
[12]) Lellmann und Reusch, B. *22*, 1390 (1889); Lellmann und Geller, B. *21*, 1921 (1888).

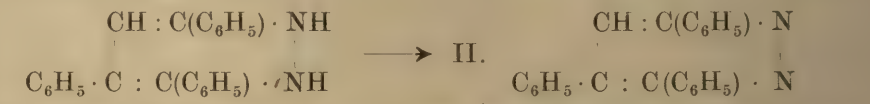
Dihydroderivat ist indifferent, das Pyridin stark basisch), verjagt den Alkohol, neutralisiert mit Soda und destilliert das abgehobene Öl oder krystallisiert das zuweilen aus Alkohol sich ausscheidende salpetersaure Salz um. Im angeführten Fall entsteht in sehr guter Ausbeute *Collidindicarbonester* $C_5N(CH_3)_3(COOR)_2$[1]).

Während der Dihydro-collidindicarbonester glatt oxydiert wird, gelingt die Oxydation nicht beim Dihydrocollidin[2]).

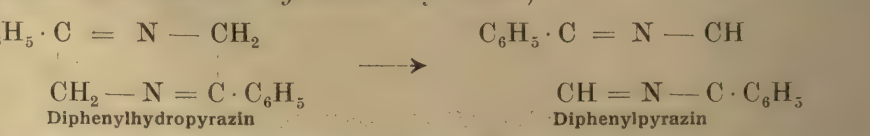
Ganz analog bewirkt man den Übergang der Dihydro-pyridazine in *Pyridazine*. Der 3,6-Dimethyl-(oder Diphenyl-)4,5-dihydropyridazin-4-carbonester (Formel I) wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit und mit verdünnter Essigsäure versetzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Wasserzusatz scheidet sich der *Dimethyl-* (bezw. *Diphenyl-*) *pyridazincarbonester* ab (Formel II)[3]):



In der Gruppe der am Stickstoff hydrierten Pyridazine gelingt die Oxydation durch Behandeln der Eisessiglösung mit **Chromsäure**, bis die rote Farbe dauernd wird. Man gelangt z. B. vom Triphenyl-dihydropyridazin(I) zum *Triphenylpyridazin* (II)[4]):



Die bei der Kondensation von freien Aminoaldehyden oder -ketonen entstehenden Dihydropyrazine verlieren spontan Wasserstoff, doch wird die schlechte Ausbeute wesentlich verbessert, wenn man dem Reaktionsgemisch **Quecksilberchlorid** oder **Kupfersulfat** zusetzt und dann destilliert. Man erhält so aus Amidoaceton 60% der theoretischen Ausbeute an *Dimethylpyrazin*[5]). Sind die Dihydropyrazine wirklich darstellbar, wie z. B. das Diphenyldihydropyrazin, so lassen sie sich sehr leicht durch **Brom in Eisessig, Salpetersäure** oder **Nitrit** zu *Pyrazinen* oxydieren[6]).

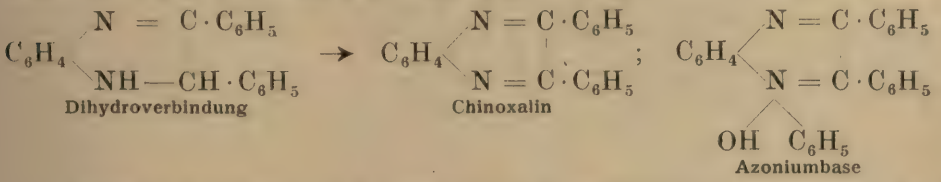


In der Gruppe der hydrierten Chinoxaline und Chinazoline findet die Oxydation am besten durch alkalisches **Ferricyankalium** oder auch durch **Eisenchlorid** statt.

Behandelt man Tetrahydrochinoxalin (4 g) mit 15 g Kali und 50 g Ferricyankalium in der Wärme, so erhält man 64—65% Ausbeute an krystallinischem *Chinoxalin*[7]):

[1]) Hantzsch, A. *215*, 21 (1882); Schiff und Puliti, B. *16*, 1607 (1883); C. Beyer, B. *24*, 1668 (1891). [2]) Hantzsch, A. *215*, 46 (1882).
[3]) Paal und Kühn, B. *40*, 4603 (1907).
[4]) Smith, A. *289*, 316 (1901).
[5]) Wolff, B. *26*, 1832 (1893); Gabriel und Pinkus, B. *26*, 2206 (1893).
[6]) Gabriel, B. *41*, 1134 (1908); Hildesheimer, B. *43*, 2799 (1910).
[7]) Merz und Ris, B. *20*, 1194 (1887).

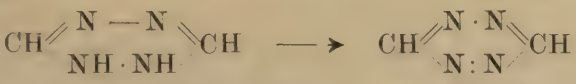
Dihydrochinoxaline werden in heißer alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid zu *Chinoxalinen* oxydiert. Ist der Imidwasserstoff durch Radikale substituiert, so erhält man auf demselben Wege *Azoniumbasen*[1]):



Dihydrochinazoline behandelt man in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, wobei glatt die *Chinazoline* entstehen[2]):

Bezüglich der wohl auch hierher gehörenden Chinolinsynthesen von Skraup und Döbner-v. Miller vgl. Oxyd. Gr. XIII, 4.

Die Oxydation von Dihydrotetrazinen zu Tetrazinen gelingt ganz außerordentlich leicht durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie **Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure** oder **Äthylnitrit.** Schüttelt man Dihydrotetrazin in Äther mit **Luft,** so färbt sich dieser durch das gebildete *Tetrazin* violettrot.



Ebenso geht die Bisdiazoessigsäure in die violettrote *Tetrazincarbonsäure* über, wenn sie in Gegenwart von Essigsäure durch **Nitrit** oxydiert wird[3]):

Auch das analog gebaute Diphenyldihydrotetrazin unterliegt gleich leichter Oxydation; es verliert schon beim Schmelzen Wasserstoff, noch leichter in salzsaurer Lösung durch **Eisenchlorid** oder **Chlorwasser** und geht in das blaustichig-rote *Diphenyltetrazin* über[4]).

Bei den Dihydrocinnolinen erfolgt die Herausnahme des Wasserstoffs beim mehrstündigen Kochen der Benzollösung mit frisch bereitetem **Quecksilberoxyd**[5]).

[1]) O. Fischer, B. *24*, 720, 1870 (1891).

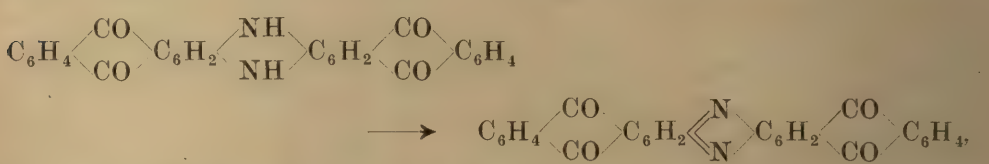
[2]) Gabriel, B. *36*, 808 (1903); Gabriel und Colman, B. *37*, 3645 (1904); Wilkendorf, B. *52*, 608 (1919).

[3]) Curtius, Darapsky und Müller, B. *39*, 3417 (1906), *40*, 836 (1907); Müller, B. *42*, 3273 (1909); Lifschitz, B. *49*, 492 (1916).

[4]) Pinner, B. *26*, 2133 (1893). [5]) Busch und Rast, B. *30*, 524 (1897).

Hydrophenazine, z. B. Nitrodihydrophenazin, lassen sich durch überschüssiges **Eisenchlorid** zu Phenazinen oxydieren, oder durch **Salpetersäure** in Eisessiglösung[1]):

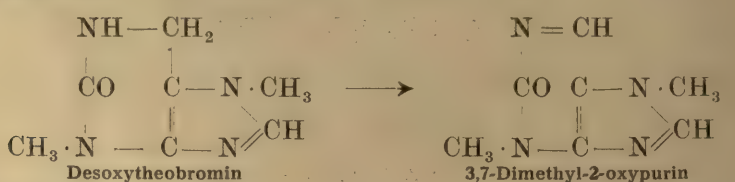
Hierher gehört auch der Übergang des Indanthrens zum *Anthrachinonazin*, der in konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch **Salpeter-** oder **Chromsäure** erfolgt:



wobei das tiefblaue Indanthren in das gelbgrüne Azin übergeht[2]).

In der Puringruppe gelingen derartige Herausoxydationen von Wasserstoffatomen gut mit Silberacetat in wäßriger Lösung, mit Brom in Eisessig (60% Ausbeute), am besten mit **Bleisuperoxyd und Eisessig.**

Oxydation des Desoxytheobromins. Man löst z. B. 6 g Desoxytheobromin in 60 g Eisessig, kühlt bis zum Erstarren des Eisessigs ab und trägt unter Schütteln und weiterem Abkühlen 9,6 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen ein. Man filtriert dann, verdünnt mit Wasser, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft zur Trockne. Zur Reinigung krystallisiert man das entstandene *3,7-Dimethyl-2-oxypurin* aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute 75%[3]).

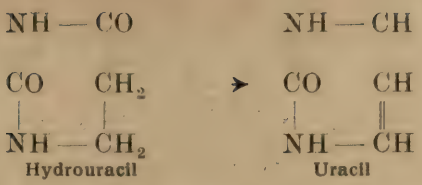


Ähnlich wird Desoxycaffein oxydiert[4]) und Desoxyheteroxanthin[5]). 3-Methyldesoxyxanthin geht nur durch Brom in Eisessig in das entsprechende 3-Methyl-2-oxypurin über[6]).

Bei der Oxydation der Hydrouracile zu *Uracilen* versagen die gewöhnlichen Oxydationsmittel, nur mit Hilfe des Broms gelangt man zum Ziele. Beim 1—2stündigen Erhitzen mit der berechneten Menge Brom in überschüssigem Eisessig auf 100°, erhält man Monobromderivate, die durch kalte verdünnte Alkalien oder besser beim Erhitzen mit Pyridin in *Uracile* übergehen[7]).

---

[1]) Kehrmann und Havas, B. *46*, 352 (1913).
[2]) Scholl und Berblinger, B. *36*, 3435 (1903).
[3]) Tafel, B. *32*, 3201 (1899).
[4]) Tafel und Baillie, B. *32*, 3206 (1899).
[5]) Tafel und Weinschenk, B. *33*, 3376 (1900).
[6]) Dieselben, B. *33*, 3376 (1900).
[7]) E. Fischer und Roeder, B. *34*, 3751 (1901).



Bei den fünfgliedrigen Ringsystemen der Hydroindole, Pyrrolidine und Pyrazolidine bedient man sich zu analogen Oxydationen hauptsächlich der Oxyde des Silbers und Quecksilbers oder ihrer Salze.

Während auf die hydrierten Indole Mercuri- und Silberacetat nicht einwirken, gelingt die Dehydrierung durch trockne Destillation mit Silbersulfat.

Oxydation des Dihydromethylketols zu Methylketol. 5 g Dihydromethylketol (2 Mol.) werden mit 6,8 g Silbersulfat (1 Mol.) und ca. 2 g trockner Kieselguhr verrieben und aus einem Fraktionierkölbchen über freier Flamme destilliert. Zur Entfernung von noch unveränderter (basischer) Dihydroverbindung schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert. Ausbeute 2 g *Methylketol*[1]).

Um das Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ zum *Nicotyrin* $C_{10}H_{10}N_2$ zu oxydieren, die Wasserstoffatome des Pyrrolidinringes daraus zu entfernen, kann man sich des Ferricyankaliums bedienen[2]). Besser gelingt es mit frisch gefälltem Silberoxyd, das mit wäßriger Nicotinlösung auf 100° erhitzt wird. Andere Oxydationsmittel bauen ab oder erzeugen Oxyderivate[3]).

Beim Phenylpyrazolidin (Formel I) erfolgt der Übergang in das krystall. *Phenylpyrazolin* (Formel II) schon beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden, momentan in ätherischer Lösung durch gelbes **Quecksilberoxyd.** Daher entsteht es wohl auch direkt beim Zusammenbringen von Phenylhydrazin, Trimethylenbromid und wäßriger Natronlauge, und zwar in guter Ausbeute[4]).

Phenylpyrazolidone lassen sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel wie Silberlösung, Fehlingsche Lösung, Quecksilberoxyd, am besten in alkoholischer Lösung durch die berechnete Menge **Eisenchlorid** zu *Phenylpyrazolonen* oxydieren[5]).

Pyrazolinderivate, wie die Pyrazolincarbonsäureester, gehen leicht durch die Einwirkung von **Brom** in Schwefelkohlenstoff in die wasserstoffärmeren *Pyrazolcarbonester* über[6]):

[1]) Tafel und Kann, B. *27*, 826 (1894).
[2]) Cahours und Étard, Bl. [2] *34*, 452 (1880).
[3]) Blau, B. *27*, 2537 (1894).
[4]) Michaelis und Lampe, B. *24*, 3740 (1891).
[5]) Knorr und Duden, B. *25*, 764 (1892); Duden, B. *26*, 120 (1893).
[6]) Buchner, A. *273*, 228 (1893).

Die Gruppe $NH \cdot C = C \cdot NH$, die im Indigo vorkommt, geht durch Oxydation mittels **Bleisuperoxyd, Silberoxyd** u. a. in indifferenten trocknen Lösungsmitteln in die Gruppe $N = C - C = N$ über; aus Indigo entsteht so *Dehydroindigo*[1]):

Bei sehr hochmolecularen und dichtgegliederten Ringgebilden kann die Dehydrierung unter Umständen durch Erhitzen mit fein verteiltem **Kupfer** gelingen. Dihydro-pyranthridin ist auf diese Weise in *Pyranthridin* überführbar[2]).

Von den Verbindungen, die die Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in offener Kette enthalten, lassen sich z. B. die Substanzen vom Typus des Benzylphenylhydrazins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ schon durch den **Luftsauerstoff** (wie durch die verschiedensten anderen Oxydationsmittel) zu *Benzalhydrazonen*, z. B. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ oxydieren, während die Oxydation zum Azokörper nicht gelingt[3]). (Vgl. dagegen unten Oxydation XXII, 2.)

Phenylhydrazinoessigsäure geht durch **ammoniakalische Kupferlösung** glatt in *Glyoxylsäure-phenylhydrazon* über[4]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH.$$

α,β-Dibenzyl-α-phenylhydrazin wird so durch **Quecksilberoxyd** zum *Benzalbenzyl-phenylhydrazon* oxydiert[5]).

4. Intramolekularer Ringschluß durch Wasserstoffentziehung.

(Synthesen von Chinolinen, Osotetrazinen usw.

Die Synthese des Chinolins gelingt nur bei gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels zu dem Gemisch von Anilin, Glycerin und konz. Schwefelsäure, wodurch das möglicherweise intermediär gebildete Acroleïnanilin (I) zum *Chinolin* (II) oxydiert wird[6]).

Nach anderer sehr viel wahrscheinlicherer Auffassung entsteht aus Acrolein und Anilin zuerst Anilinopropionaldehyd, der dann der Kondensation und Oxydation verfällt[7]):

$$CH_2 : CH \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO = C_9H_7N + H_2 + H_2O$$

[1]) Kalb, B. *42*, 3642 (1909).
[2]) Scholl und Dischendorfer, B. *51*, 451 (1918).
[3]) Schlenk, J. pr. *78*, 52 (1908). [4]) Elbers, A. *227*, 354 (1885).
[5]) Franzen und Kraft, J. pr. *84*, 127 (1911).
[6]) Skraup, M. 1, 316 (1880); *2*, 141 (1881); B. *14*, 1002 (1881).
[7]) Blaise und Maire, Bl. [4] *3*, 667 (1908).

Skraup verwandte **Nitrobenzol** oder das dem anzuwendenden homologen Amin entsprechende homologe Nitrobenzol, das bei dem Verfahren auch zu dem Amin reduziert wird und dann zur Bildung des Chinolins mit beiträgt.

Synthese des Chinolins nach Skraup. 24 g Nitrobenzol (oder 25 g o-Nitrotoluol), 38 g Anilin (38 g o-Toluidin) und 120 g Glycerin werden mit 100 g konz. Schwefelsäure vorsichtig in Reaktion gebracht und 2 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols aus saurer Lösung werden die Basen Anilin und *Chinolin* aus alkalischer Lösung ebenfalls durch Wasserdampf abgeblasen und durch Behandeln mit salpetriger Säure getrennt. Das durch Kochen der diazotierten Lösung entstandene Phenol bleibt dann beim Einleiten von Wasserdämpfen in der alkalisch gemachten Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute an *Chinolin* beträgt bis zu 75%.

Die Reaktion ist auf alle Homologen und Substitutionsprodukte übertragbar, doch sinkt die Ausbeute schon bei den Homologen sehr, beim *o-Toluchinolin* z. B. auf nur 47%, noch mehr beim Naphthochinolin; bei den Nitrochinolinen ist sie sehr gering, kaum 10% des angewandten Nitroanilins.

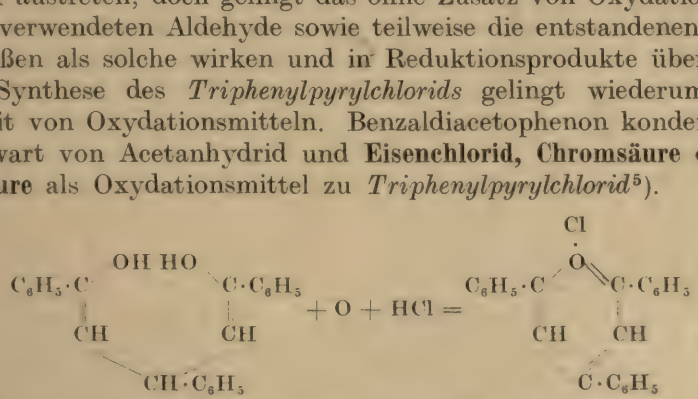
Erheblich verbesssert wurde das Verfahren für alle Derivate des Chinolins von Knueppel[1]), der das Nitrobenzol durch **Arsensäure** ersetzte.

Synthese des Nitrochinolins u. a. nach Knueppel. Man erhitzt 116 g Arsensäure, 220 g konzentrierte Schwefelsäure, 240 g Glycerin und 112 g Paranitranilin vorsichtig auf dem Sandbade, läßt dann noch 2½—3 Stunden im Sieden, verdünnt nun stark mit Wasser und filtriert nach einiger Zeit. Versetzt man dann die Lösung mit überschüssiger Natronlauge, so gesteht sie zu einem dicken Brei von *p-Nitrochinolin*. Ausbeute 98 g rein weißes Produkt. Ähnlich gute Ausbeuten erhält man bei allen anderen Substitutionsprodukten, aus 100 g *β*-Naphthylamin z. B. 92—93 g *Naphtochinolin*, aus 30 g p-Amido-dimethylanilin 25 g *p-Dimethylamidochinolin* usw. Nach der Knueppelschen Methode ist Aminofluoren mit 80% Ausbeute in *Fluorenchinolin* überführbar[2]).

An Stelle der genannten Oxydationsmittel kann auch **Zinntetrachlorid** treten, ferner, wenn auch mit weniger guter Ausbeute **Eisenoxyd, Ferrisulfat** oder **Stannisulfat**[3]).

Bei den *Chinaldinsynthesen* von Döbner und v. Miller[4]) muß ebenfalls Wasserstoff austreten, doch gelingt das ohne Zusatz von Oxydationsmitteln, indem die verwendeten Aldehyde sowie teilweise die entstandenen Chinoline gewissermaßen als solche wirken und in Reduktionsprodukte übergehen.

Die Synthese des *Triphenylpyrylchlorids* gelingt wiederum nur bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln. Benzaldiacetophenon kondensiert sich bei Gegenwart von Acetanhydrid und **Eisenchlorid, Chromsäure** oder conc. **Schwefelsäure** als Oxydationsmittel zu *Triphenylpyrylchlorid*[5]).



Die Bildung der *Osotetrazine* aus Osazonen stellt ebenfalls einen intramolekularen Ringschluß dar, der durch Anwendung von Oxydationsmitteln gelingt, und zwar unter Bindung zwischen Stickstoffatomen:

[1]) Knueppel, B. *29*, 703 (1896).
[2]) Diehls und Staehlin, B. *35*, 3276 (1902).
[3]) Druce, Ch. N. *117*, 346 (1918); de Barry Barnett, Ch. N. *121*, 205 (1920).
[4]) Döbner und v. Miller, B. *14*, 2812 (1881); *15*, 3075 (1882); *24*, 1720 (1891); *25*, 2072 (1892). [5]) Dilthey, J. pr. *95*, 107 (1917).

$$CH_3 \cdot C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \qquad CH_3 \cdot C = N \cdot N \cdot C_6H_5$$
$$\rightarrow$$
$$CH_3 \cdot C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \qquad CH_3 \cdot C = N \cdot N \cdot C_6H_5$$

Osazon des Diacetyls — Dimethyldiphenylosotetrazin

Der Prozeß verläuft sehr glatt in Abwesenheit starker Säuren, z. B. durch **Bichromat** in essigsaurer Lösung, ferner durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung und besonders gut in ätherischer Lösung durch **Amylnitrit**[1]).

Oxydation eines Osazons zu einem Osotetrazin. Man erwärmt z. B. 5 T. Diacetylosazon mit 4 T. Kaliumbichromat in 20 T. Wasser und 5 T. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade, bis intensiv rotbraune Farbe eingetreten ist. Das *Osotetrazin* wird nach dem Erkalten abgesogen, gewaschen, aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert, und bildet dann dunkelbordeauxrote Nadeln. Die Oxydation, die auch zum Nachweis von Osazonen benutzt werden kann, indem Eisenchlorid in ätherischer Lösung eine charakteristische rote Farbe erzeugt, versagt beim Benzilosazon, Glucosazon und anderen.

Das Dibenzoylhydrazon des Diacetyls ist nur durch Ferricyankalium zum Osotetrazin oxydierbar[2]).

Während die direkte Oxydation des Benzilosazons meist nicht zum Ziele führt, gelingt sie nach Stollé[3]), wenn man beim Benzil-dibenzoylosazon die betreffenden Wasserstoffatome vorher durch den Rest — HgCl ersetzt und das entstandene Produkt mit Jod behandelt, ganz glatt und mit guter Ausbeute.

$$C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N(HgCl) \cdot CO \cdot C_6H_5 \qquad C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 + HgCl_2$$
$$+ J_2 =$$
$$C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N(HgCl) \cdot CO \cdot C_6H_5 \qquad C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 + HgJ_2$$

Die Benzoylgruppen lassen sich durch Säuren abspalten, so daß man zum *Diphenylosotetrazin* gelangt, das sich nach späterer Untersuchung aber als ein ebenfalls durch Oxydation entstandenes *Diphenyl-N-amino-osotriazol* herausgestellt hat[4]).

Disemicarbazone lassen sich in ähnlicher Weise nicht zu Tetrazinen oxydieren[5]).

Eine ganz analoge Ringschließung ist der Übergang des Formazylbenzols in *Triphenyl-tetrazoliumchlorid*,

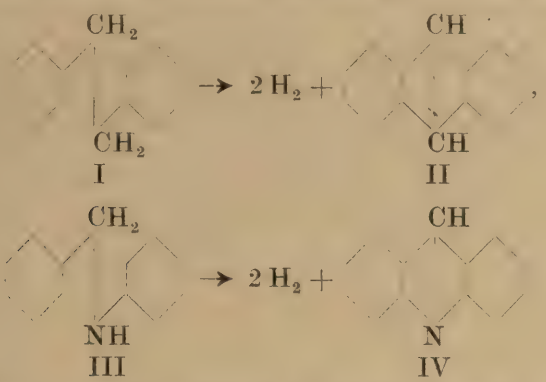
der durch Quecksilberoxyd oder besser durch Amylnitrit und alkoholische Salzsäure unter Erwärmen erfolgt[6]). Beim Eindampfen krystallisiert das salzsaure Salz des *Tetrazoliums* aus.

Intramolekularer Ringschluß erfolgt beim o-Aminobenzophenon, wenn man es mit 4 Teilen Bleioxyd auf 350—360° erhitzt. Man erhält ca. 50% Ausbeute an *Acridon*[7]):

[1]) v. Pechmann, B. *21*, 2755 (1888); *33*, 644 (1900); *26*, 1045 (1893).
[2]) v. Pechmann und Bauer, B. *42*, 659 (1909).
[3]) Stollé, J. pr. *68*, 469 (1903). [4]) Stollé, J. pr. *78*, 546 (1909).
[5]) Rupe und Keßler, B. *42*, 4715 (1909).
[6]) v. Pechmann und Runge, B. *27*, 2928 (1894).
[7]) Gräbe und Ullmann, B. *27*, 3484 (1894).

Über andere intramolekulare Kondensationen druch Herausnahme von aromatisch gebundenem Wasserstoff mittels Aluminiumchlorid, vgl. Oxyd. Gr. XIV, 5.

Ähnliche intramolekulare Dehydrierungen finden vielfach statt bei Überhitzungen von Benzolderivaten mittels eines glühenden **Platindrahts.** So liefert bei heller Rotglut Dibenzyl I neben Stilben reichliche Mengen von *Anthracen* II, Benzylanilin III ebenso *Acridin* IV (Darstellungsmethode):



Ebenso geht Dihydroanthracen in *Anthracen* über, während Stilben weder Anthracen noch Phenanthren gibt, und Benzalanilin kein Acridin. Diphenylmethan liefert in der Hauptsache *Fluoren*, Diphenyläther *Diphenylenoxyd*. Diphenylamin *Carbazol*, o-Ditolyl *Phenanthren*[1]).

XIV. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, Stickstoffatomen usw.

(*Intermolekulare Oxydationen.*)

1. Verknüpfung von Methylgruppen (S. 87);
2. „ „ Methylengruppen (S. 89);
3. „ „ Acetylengruppen (S. 92);
4. „ „ Methylgruppen mit aromatischen Resten (S. 93);
5. „ zweier aromatischer Reste (S. 93);
6. Oxydation von Phenylhydrazonen zu Hydrotetrazonen, Osazonen, Tetrazolinen und Dehydrohydrazonen (S. 98);
7. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen (S. 100);
8. „ „ „ „ Schwefelatomen (S. 103);
9. „ „ Stickstoffatomen (S. 103).

1. Verknüpfung von Methylgruppen.

Die Verknüpfung zweier Methylgruppen in rein aliphatischen Verbindungen durch Oxydation gelingt nur außerordentlich selten. Behandelt man

[1]) H. Meyer und A. Hofmann, M. 37, 681 (1916).

z. B. Essigsäure in wäßriger Lösung mit **Kaliumpersulfat,** so erfolgt die Bildung von *Bernsteinsäure* im Betrage bis zu 1,6% der angewandten Säure[1]). Viel leichter gelingt eine solche Verkettung bei den Benzolhomologen durch dasselbe Mittel. Man suspendiert einen alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. 30 g Toluol, in Wasser und kocht mit der berechneten Menge Kaliumpersulfat (44 g) in 550 g Wasser am Rückflußkühler 3—4 Stunden unter beständigem Umrühren. Das Oxydationsprodukt wird durch Fraktionieren zerlegt, wobei die gebildeten *Dibenzyl*derivate bei ziemlich hoher Temperatur übergehen. Toluol liefert im wesentlichen, neben Benzaldehyd und Benzoësäure, *Dibenzyl*:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2.$$

Äthylbenzol *α,α-Dimethyldibenzyl* neben Phenylacetaldehyd, die Xylole *o-m-p-Dimethyldibenzyle.* Bei Methylgruppen erreicht die Kondensation eine Ausbeute bis zu 15% (Toluol, Xylole, Mesitylen), bei längeren Seitenketten tritt die *Aldehyd-* oder *Säure*bildung in den Vordergrund (Äthylbenzol, Propylbenzol, Butyltoluol)[2]). p-Tolunitril gibt 10% *Dibenzyldinitril* $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ neben ebensoviel *Cyanbenzoësäure*[3]). Nitrogruppen verhindern die Reaktion, Carboxyle nicht; daher gibt p-Toluylsäure etwas über 10% *Dibenzyldicarbonsäure,* ebenso die o-Säure[4]). Zwischenprodukte sind jedenfalls die Alkohole.

Darstellung, Eigenschaften und Bestimmung von Persulfaten. *Die Persulfate $K_2S_2O_8$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ des Handels entstehen durch Elektrolyse der Bisulfate an der Anode und sind starke Oxydationsmittel. Obwohl Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds, oxydieren sie Chromsäure nicht zu Überchromsäure und entfärben $KMnO_4$ nicht. In wäßriger Lösung zerfallen sie in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Sulfat, H_2SO_4 und ozonisierten Sauerstoff:* $K_2S_2O_8\ (270) + H_2O = 2\ KHSO_4 + O\ (16)$. *Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird durch Titration bestimmt, entweder durch Zurücktitrieren überschüssigen Ferrosulfats durch* $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ *bei 60—80°,*

$$H_2S_2O_8 + 2\ FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

(Vgl. X, S. 51 und XVII, sowie Wolff und Wolffenstein[5]*), oder besser durch Zurücktitrieren überschüssiger Oxalsäure bei Gegenwart von Silbersulfat nach Kempf*[6]*).)*

Übrigens kann eine solche Verknüpfung auch noch durch andere Mittel bewirkt werden, nämlich durch **Natriumhypochlorit.** Die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure liefert so durch Oxydation in alkalischer Lösung *Dinitrodibenzyldisulfosäure* (I) oder *Dinitrostilbendisulfosäure* (II)

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \\ \| \\ CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \end{matrix}$$

Bei niederer Temperatur (40—50°) und viel überschüssiger Natronlauge wird durch das Hypochlorit hauptsächlich I gebildet, bei höherer Temperatur, weniger Lauge und überschüssigem Hypochlorit entsteht II[7]). Natronlauge

[1]) Wolffenstein und Moritz, B. *32*, 2531 (1899).
[2]) Wolffenstein und Moritz, B. *32*, 432, 2531 (1899).
[3]) Wolffenstein und Kattwinkel, B. *34*, 2423 (1901); *37*, 3221 (1904).
[4]) Wolffenstein und Fischer, B. *37*, 3215 (1904).
[5]) Wolff und Wolffenstein, B. *37*, 3213 (1904).
[6]) Kempf, B. *38*, 3965 (1905).
[7]) Ris und Simon, B. *30*, 2618 (1897); Green und Wahl, B. *30*, 3098 (1897).

allein erzeugt bei Gegenwart von Alkohol das entsprechende Azoxystilbenderivat[1]).

Zur Gruppe der Dibenzyle scheinen die Kohlenwasserstoffe zu gehören, die bei längerer Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von gewissen Ketonen, wie Benzophenon, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol, Äthylbenzol u. a. entstehen. Aus Toluol und Benzophenon entsteht (neben Benzpinakon) *Dibenzyl*, aus p-Xylol wohl *p-p¹-Dimethyldibenzyl*[2]).

2. Verknüpfung von Methylengruppen.

Die Verkettung erfolgt besonders leicht, wenn die Wasserstoffatome durch benachbarte ungesättigte Gruppen beweglich werden, entweder über die Metallverbindungen hinweg durch Jod, oder auch direkt.

Behandelt man Natriumacetessigester in ätherischer Suspension mit der berechneten Menge **Jod**, so erfolgt ganz glatte Bildung von *Diacetbernsteinsäureester*[3]):

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOR \\ CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot COOR \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot COOR \end{matrix}$$

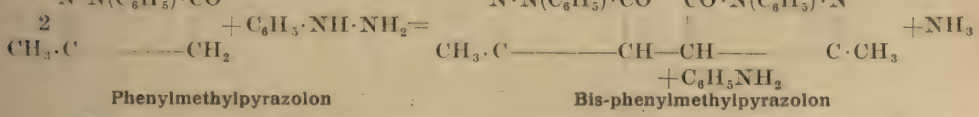
Malonsäureester gibt ebenso durch Jod *Äthantetracarbonsäureester*, bzw. mit der Dinatriumverbindung *Äthylentetracarbonester*[4]), $(COOR)_2 : C : C : (COOR)_2$, aber die Methode versagt schon beim Methylacetessigester[5]). Das Malonsäurederivat Barbitursäure wird durch **Permanganat** in analoger Weise zu *Hydurilsäure* oxydiert[6]).

Das Benzylcyanid in das *Dicyanstilben* zu verwandeln

$$2\,C_6H_5CH_2CN \rightarrow C_6H_5C(CN):C(CN)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH(CN)\cdot CH(CN)C_6H_5$$

gelingt nur, wenn man ersteres zuerst mit 2 Atomen Jod und danach erst mit 2 Atomen Natrium, in acetonfreiem Methylalkohol gelöst, behandelt, während bei der umgekehrten Arbeitsweise stets Verharzung eintritt. Auch das Diphenylbernsteinsäurenitril kann auf die gleiche Art zu der ungesättigten Verbindung oxydiert werden[7])

Pyrazolone lassen sich durch **Phenylhydrazin** leicht zu *Bispyrazolonen* oxydieren, bei den in 4-Stellung alkylierten Pyrazolonen erfolgt der Vorgang am besten durch **salpetrige Säure**[8]).



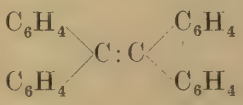
Phenylmethylpyrazolon — Bis-phenylmethylpyrazolon

Oxydiert man Pyrazolone mit kochender **Eisenchlorid-** oder **Platinchloridlösung**, so entstehen Körper der *Pyrazolblaureihe*, die auch aus den obigen Bispyrazolonen leicht durch Oxydationsmittel, wie **Eisenchlorid, Brom-**

[1]) **Bender und Schulz**, B. *19*, 3234 (1886).
[2]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1536 (1910), Paternò und Chieffi, G. *39*, II. 415 (1909). [3]) Rügheimer, B. *7*, 892 (1874).
[4]) **Conrad und Bischoff**, A. *214*, 68, 76 (1882).
[5]) **Willstätter und Clarke**, B. *47*, 292 (1914).
[6]) **Biltz und Heyn**, B. *52*, 1303 (1919).
[7]) **Knoevenagel und Chalanay**, B. *25*, 288 (1892).
[8]) Knorr, A. *238*, 167, 174 (1887); B. *20*, 2548 (1887).

wasser, salpetrige Säure, Salpetersäure entstehen, indem die Wasserstoffatome der beiden Methingruppen austreten[1]).

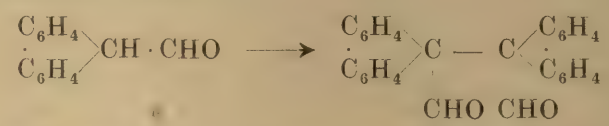
Um die Methylengruppe im Fluoren mit einer zweiten analog zu verknüpfen, leitet man Fluoren über erhitztes **Bleioxyd,** wobei der rote Kohlenwasserstoff *Dibiphenylenäthylen*



entsteht[2]).

Oxydation des Fluorens zu Dibiphenylenäthylen. Man erhält den Kohlenwasserstoff, wenn man 25 g Fluoren mit 100 g Bleioxyd im Metalltiegel erst auf 250°, dann auf 310° und schließlich auf 355° erhitzt, das Produkt mit Schwefelkohlenstoff auszieht und den Verdampfungsrückstand über die Pikrinsäureverbindung reinigt[3]).

Noch viel leichter vollzieht sich die Kohlenstoffverknüpfung im Formylfluoren, das schon durch **Eisenchlorid** oder **Kupferacetat** in *Dibiphenylenbernsteinsäurealdehyd* übergeht[4]):

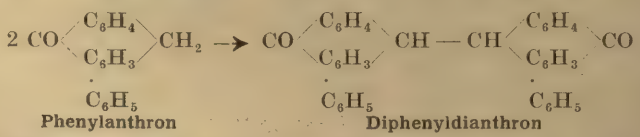


In ähnlicher Weise wie aus Fluoren lassen sich durch Wasserstoffentziehung aus Acenaphten bzw. Acenaphtylen höhermolekulare farbige Kohlenwasserstoffe erhalten, wenn man **Schwefel,** besser noch Bleioxyd einwirken läßt. So entstehen durch Erhitzen mit Bleioxyd im Rohr auf hohe Temperatur je nach den Bedingungen das hellgelbe *Fluorocyclen* $C_{48}H_{28}$, das goldgelbe *Dekacyclen* $C_{36}H_{18}$ und das grüne *Chloren* $C_{48}H_{26}$[5]):

$$\underset{\text{Acenaphten}}{4\ C_{12}H_{10}} + 6\ PbO = \underset{\text{Fluorocyclen}}{C_{48}H_{28}} + 6\ Pb + 6\ H_2O$$

$$\underset{\text{Acenaphten}}{3\ C_{12}H_{10}} + 6\ PbO = \underset{\text{Decacyclen}}{C_{36}H_{18}} + 6\ Pb + 6\ H_2O$$

Die Verknüpfung des Anthrons zum *Dianthron* erfolgt gut mittels Eisenchlorid in Eisessig[6]), ebenso die des Phenylanthrons zum *Diphenyldianthron,* weniger gut durch **Chromsäure**[7]): (Vgl. Oxyd. Gr. XIV, 5).



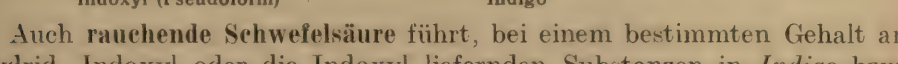
Ganz auffallend leicht vollzieht sich die Verknüpfung zweier Molekeln, wenn die Methylengruppe, einem Carbonyl benachbart, Bestandteil eines einem Benzolkern angegliederten Ringes ist.

Das aus der Indoxylschmelze leicht erhältliche *Indoxyl* geht beim Behandeln mit **Eisenchlorid** und Salzsäure quantitativ in *Indigo* über, sehr glatt

---

[1]) Knorr, A. *238*, 171 (1887). [2]) v. Dorp und Harpe, B. *8*, 1049 (1875).
[3]) Gräbe und Stindt, A. *291*, 2 (1896).
[4]) W. Wislicenus und Ruß, B. *43*, 2733 (1910).
[5]) Dziewoński und Suknarowski, B. *51*, 457 (1918).
[6]) Dimroth, B. *34*, 222 (1901).
[7]) Scholl und Neovius, B. *44*, 1084 (1911); Seer, M. *33*, 535 (1912).

auch in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff[1]), ein Verfahren, das heute technisch ist, nachdem das Indoxyl und seine Derivate aus Phenylglycin und Phenylglycin-orthocarbonsäure leicht zugänglich geworden ist.



Indoxyl (Pseudoform) Indigo

Auch **rauchende Schwefelsäure** führt, bei einem bestimmten Gehalt an Anhydrid, Indoxyl oder die Indoxyl liefernden Substanzen in *Indigo* bzw. *Indigosulfosäure* über, während gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure kein Indigoblau erzeugt[2]). Auch Permanganat kann in Acetonlösung für gewisse Derivate mit Vorteil benutzt werden. N-acetylindoxyl geht so in den roten *Diacetyl-indigo* über[3]).

Im Anschluß hieran sei die Oxydation des Indols zu *Indigo* angeführt, die offenbar über das Oxyindol (bzw. Indoxyl) hinwegführt. Indol läßt sich nach Nencki[4]) durch **Ozon,** allerdings nur unter Verharzung und mit geringer Ausbeute, in Indigo überführen, ferner durch mit Hilfe von Sulfiten **aktivierten Luftsauerstoff**[5]) oder durch **Caroscher Säure**[6]).

Oxydation von Indol zu Indigo. 5 Teile Indol werden in 3 Liter Wasser gelöst, mit 10 Teilen Natriumsulfit in 50 Teilen Wasser oder 50 Teilen Bisulfitlauge versetzt. Bläst man nun Luft hindurch, so bekommt die Lösung eine grüne Fluorescenz und scheidet beim Alkalisieren und Luftdurchblasen Indigo ab. — 5 Teile Indol werden mit 20 Teilen Wasser verrieben und mit Caroschem Reagens (bereitet aus 25 g $K_2S_2O_8$, 28 g Schwefelsäure [66° Bé] und 1000 Teilen Eis) versetzt. Nach einer Stunde wird der Indigo abfiltriert. Auch mit alkalischer Caroscher Säure entsteht Indigo.

Darstellung von Caroscher Säure nach D. R. P. 105857 *(1899)*[6]). *In 20 g konzentrierte Schwefelsäure wird während einer Stunde 18 g Kaliumpersulfat eingetragen, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Neutralisieren durch Soda Anilinwasser in Nitrosobenzol überführt. Für viele Zwecke verdünnt man mit 80—100 Teilen Eiswasser und neutralisiert. (Vgl. XIV, 1.)*

Behandelt man Indol mit einem großen Überschuß von Natriumbicarbonat und fügt langsam $\frac{n}{10}$ Jodlösung hinzu, so erhält man neben 3-Jodindol 40% Ausbeute an *Indigo*[7]). Auch durch **Wasserstoffsuperoxyd** wird aus Indol (über Indoxyl hinweg) Indigo gebildet[8]), und analog geht 3-Aminoindol durch **Eisenchlorid** glatt in *Indigodiimin* über[9]).

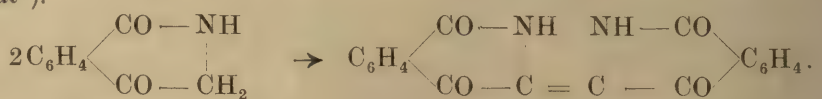
Das dem Indoxyl analog gebaute Cumaranon läßt sich nicht direkt durch Oxydationsmittel zu *Oxindigo* oxydieren, der nur auf Umwegen aus Cumaranon erhalten werden kann[10]).

Ein vollständiges Ebenbild des Indigos ist auch hinsichtlich seiner Bildung die entsprechende Schwefelverbindung, das *Thioindigorot*, das aus Oxy-

[1]) Baumann und Tiemann, B. *12*, 1101 (1879).
[2]) Bayer & Co., D. R. P. 63218 (1890); Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 68372 (1891); B. *26*, Ref. 633 (1893).
[3]) Vorländer und v. Pfeiffer, B. *52*, 326 (1919).
[4]) Nencki, B. *8*, 727 (1875).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 130629 (1902).
[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 132405 (1902).
[7]) Pauli und Gundermann, B. *41*, 4007 (1908).
[8]) Porcher, Bl. [4] *5*, 526 (1909). [9]) Madelung, A. *405*, 93 (1914).
[10]) Stoermer und Brachmann, B. *44*, 315 (1911); Fries und Hasselbach, B. *44*, 124 (1911).

thionaphten $C_6H_4\langle{}^{S}_{CO}\rangle CH_2$ durch alkalische Oxydationsmittel, am besten **Ferricyankalium,** technisch dargestellt wird[1]). Das sonst analog gebaute Sulfurylindoxyl geht aber nur durch **salpetrige Säure** in Benzollösung oder durch **Chromsäure** in Eisessig in *Sulfurylindigo* $C_6H_4\langle{}^{SO_2}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{SO_2}_{CO}\rangle C_6H_4$ über[2]).

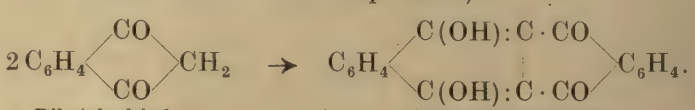
Auch das Oxyisocarbostyril zeigt die gleiche Erscheinung der Oxydation durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Sie gelingt noch besser in salzsaurer Lösung durch **Eisenchlorid** oder **Wasserstoffsuperoxyd** oder **Bichromat**[3]).



Oxyisocarbostyril — Carbindigo

Abweichend verläuft dagegen die Oxydation bei dem analog gebauten Diketohydrinden, das nicht, wie V. Kaufmann[4]) annahm, zu *Indenigo* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ oxydiert wird, sondern zum *Dioxynaphtacenchinon.* Man löst das Keton kalt in verdünnter Kalilauge und fügt fein gepulvertes **Kaliumpersulfat** von 80% hinzu, wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß. Das nach kurzem Erwärmen ausgeschiedene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert und bildet ziegelrote Nadeln.

Es ist identisch mit dem *Isoäthindiphtalid*[5])



Diketohydrinden — Dioxynaphtacenchinon

3. Verknüpfung von Acetylengruppen.

Die Verkettung von Acetylenresten erfolgt, wenn man die Kuprosalze des Acetylens in alkoholischem Ammoniak verteilt und auf der Schüttelmaschine energisch mit **Sauerstoff** schüttelt[6]), wobei man ganz reine Präparate erhält. Ebensogut gelingt sie mit **Ferricyankalium**[7]) (1 Mol. der Kupferverbindung, 1 Mol. Kali, 1 Mol. Ferricyankalium). Wenn bei der Behandlung damit die voluminösen Flocken der Kuproverbindung sich in einen körnigen Niederschlag verwandelt haben (nach 24 Stunden), wird derselbe gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Phenylacetylen liefert so *Diphenyldiacetylen:*

$$2\,C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot Cu + O = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5 + Cu_2O.$$

---

[1]) Friedländer, B. *39*, 1062 (1906); Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 197162 (1908); Kalle & Co., D. R. P. 194254 (1908). (Hier durch Erhitzen mit Schwefel.)
[2]) Claasz, B. *49*, 1882 (1916).
[3]) Gabriel und Colman, B. *33*, 997 (1900); B. *35*, 2426 (1902).
[4]) V. Kaufmann, B. *30*, 382 (1897).
[5]) Gabriel und Leupold, B. *31*, 1285 (1898).
[6]) Glaser, A. *154*, 159 (1870); Manchot, A. *387*, 289 (1912).
[7]) Baeyer und Landsberg, P. *16*, 57 und 60 (1882).

Ebenso verhält sich die Kupferverbindung des Nitrophenylacetylens, o-Acetamido-phenylacetylens und ein Gemisch von Phenylacetylen und o-Nitrophenylacetylen. Auch in der aliphatischen Reihe ist die Reaktion ausführbar, Allylenkupfer liefert *Dimethyldiacetylen*[1])

$$2\,CH_3 \cdot C \vdots C \cdot Cu \rightarrow CH_3 \cdot C \vdots C - C \vdots C \cdot CH_3.$$

Andere Oxydationsmittel als Ferricyankalium versagen, ebensowenig sind andere Salze, wie die Silber- oder Quecksilbersalze, verwendbar. Die allein brauchbaren Kupferverbindungen erfordern aber nach späterer Untersuchung[2]) fast die doppelte Menge Sauerstoff, als sich nach obiger Gleichung berechnet.

4. Verknüpfung von Methylgruppen mit aromatischen Resten.

Bei der Oxydation von Toluol durch **Braunstein in mit Eisessig verdünnter konzentrierter Schwefelsäure** entsteht *o-* und *p-Tolylphenylmethan* in einer Ausbeute von 39,5% der Theorie, wobei der Vorgang wohl der ist:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \leftarrow C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_5CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) + H_2O.$$

Mesitylen ergibt 13,6% *Pentamethyldiphenylmethan*

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3.$$

Dibenzyl- und Diphenylderivate entstehen nicht[3]).

5. Verknüpfung aromatischer Reste.

Die Verknüpfung von Benzolkernen gelingt häufig schon ohne Zusatz eines Oxydationsmittels unter spontanem Wasserstoffaustritt. Bekanntlich kann man Benzol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr in *Diphenyl*, Diphenylmethan in *Diphenylenmethan*, Diphenylamin in *Carbazol* überführen[4]). Zuweilen gelingt die Verkettung besser, wenn das Rohr mit Bleioxyd gefüllt ist, das wasserstoffentziehend wirkt, oder wenn man die betreffenden Substanzen mit Bleioxyd gemischt aus Retorten destilliert. In dieser Weise geht z. B. Phenol, mit der 1—1½fachen Menge Bleioxyd destilliert, in *Diphenylenoxyd* über[5]): $2\,C_6H_5 \cdot OH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} O + H_2 + H_2O$. Die Naphtole geben so *Dinaphtylenoxyde*[6]). Bei der Überhitzung durch einen rotglühenden Platindraht findet ebenfalls leicht Verknüpfung statt. Benzol liefert *Diphenyl*, Naphtalin je nach der Temperatur *β,β-* oder *α,α-Dinaphtyl*, Diphenyl ebenso *4.4′-Diphenyl-biphenyl*, Anthracen *Dianthryl*[7]).

o-Xylol geht beim Eintragen in rauchende **Salpetersäure** teilweise in *Nitrotetramethyl-diphenyl* über[8]).

Bei dem dem Benzol so ähnlichen Thiophen findet die Verkettung zweier Thiophenreste zum *α,α-Dithienyl* schon in der Kälte durch **Schwefelsäure** statt.

[1]) Griner, C. r. *105*, 283 (1887). [2]) Straus, A. *342*, 192 (1905).
[3]) Weiler, B. *33*, 464 (1900). [4]) Gräbe, A. *174*, 194 (1874).
[5]) Gräbe, B. *7*, 396 (1874); A. *174*, 190 (1874).
[6]) Knecht und Unzeitig, A. *209*, 34 (1881).
[7]) H. Meyer und A. Hofmann, M. *37*, 681 (1916).
[8]) Crossley und Hampshire, Soc. *99*, 721 (1911).

Man trägt 5 g Thiophen in 50 g eiskalte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure ein, gießt in Eiswasser und destilliert mit Wasserdampf. Die Oxydation gelingt nur mit rauchender Säure[1]).

$$2\,C_4H_4S + O = C_4H_3S \cdot C_4H_3S + H_2O.$$

Auffallend leicht erfolgt die Kondensation bei Phenolen, schon durch schwach wirkende Oxydationsmittel, wie **Eisenchlorid,** eine Reaktion, die zuerst bei den Naphtolen beobachtet ist. *α*- oder *β*-Naphtol in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid zusammengebracht, gibt sofort eine Ausscheidung von *α*- resp. *β-Dinaphtol*[2]).

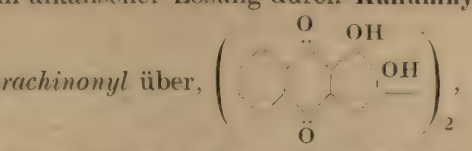
Ebenso geht Thymol in *Dithymol* über[3]). Größer wird die Ausbeute, wenn man z. B. *β*-Naphtol in Äther löst, wasserfreies Eisenchlorid hinzugibt und 30—40 Stunden kocht. Ausbeute 60% an *Dinaphtol*[4]). Auch mit **Kupferacetat** (oder **-chlorid**) kann man es bequem so gewinnen[5]).

Vanillin gibt mit einer heißen Eisenchloridlösung sogenanntes *Dehydrodivanillin*[6]) $(CH_3O)(OH)(CHO) \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(OH) \cdot (OCH_3)$, ebenso Eugenol das *Dehydrodieugenol*, das sich auch durch **oxydierende Enzyme** gewisser Pilze, wie Russala delica, bildet[7]). Das Dehydro-divanillin, bei dem die Verknüpfung in o-Stellung zum Hydroxyl erfolgt, bildet sich am besten bei der Oxydation mittels **Persulfaten** und etwas **Eisenvitriol**[8]). Phenol und o-Nitrophenol liefern beim Behandeln mit **Permanganat,** ersteres in saurer, letzteres in alkalischer Lösung die entsprechenden *Diphenyl*derivate *Dioxydiphenyl* $OH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und *Dinitrodioxydiphenyl*[9]) $(OH)(NO_2) \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)(OH)$. Bei Oxychinolinen kann die gleiche Verknüpfung ebenfalls durch Eisenchlorid oder Ferrisulfat hervorgerufen werden[10]).

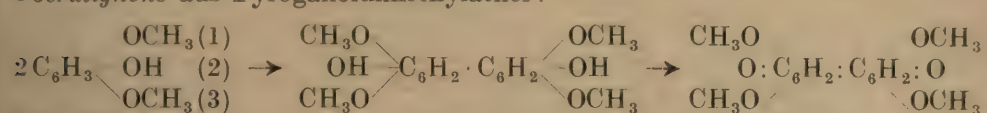
Auf sehr verschiedenartige Weise läßt sich das Pseudocumenol in ein Diphenylderivat überführen, nämlich beim Erwärmen mit **Eisenchloridlösung** oder beim Schütteln mit verdünnter **Salpetersäure** (1 Teil rote rauchende Säure, 4—5 Teile Wasser) oder beim Erwärmen von Pseudocumenol in Eisessig mit einer konzentrierten Lösung der halben Menge **Bichromat in Eisessig.** Bei langsamem Verdunsten krystallisiert dann das *Diphenol* aus. 50 bis 60% Ausbeute[11]).

Das *Dipseudocumenol* $(OH)(CH_3)_3C_6H \cdot C_6H(CH_3)_3(OH)$ ist ferner das Hauptprodukt der Reaktion, wenn man bei der Diazotierung des Pseudocumidins statt eines Moleküls zwei Moleküle **salpetrige Säure** verwendet. Auch durch Einwirkung von **Chlor** in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht es[12]).

[1]) Töhl. B. *27*, 666 (1894).
[2]) Dianin, B. *6*, 1252 (1873); *7*, 125 (1874); *8*, 166 (1875).
[3]) Dianin, B. *15*, 1194 (1882). [4]) Walder, B. *15*, 2166 (1882).
[5]) Fosse, Bl. [3] *19*, 611 (1898). [6]) Tiemann, B. *18*, 3493 (1885).
[7]) Cousin und Hérissey, Bl. [4] *3*, 1066, 1070 (1908).
[8]) Elbs und Lerch, J. pr. *93*, 2 (1916).
[9]) Dianin, B. *25*, Ref. 335 (1892); Goldstein s. Beilstein, II, 990 (1874).
[10]) Bratz und v. Niementowski, B. *52*, 189 (1919).
[11]) Auwers, B. *17*, 2983 (1884); *18*, 2660 (1885).
[12]) Auwers, B. *29*, 1105 (1896).

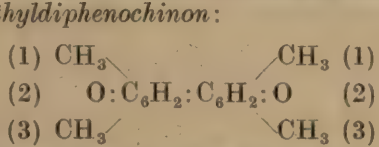
Alizarin geht in alkalischer Lösung durch **Kaliumhypochlorit** in *3.4,3'4'-Tetraoxy-2,2'-dianthrachinonyl* über,  , eine Reaktion, die in ganz gleicher Weise auch bei anderen Oxyanthrachinonen verläuft, beim 1-Oxyanthrachinon z. B. zum 1,1'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonyl führt[1]).

Findet die Verkettung der Benzolkerne wie bei den nicht p-substituierten Phenolen in der p-Stellung statt, so kann die Oxydation unter bestimmten Bedingungen noch weiter gehen, nämlich bis zum zugehörigen *Diphenochinon*. Dies ist der Fall bei der seit langem bekannten Bildung des *Cedrirets* oder *Coerulignons* aus Pyrogalloldimethyläther:

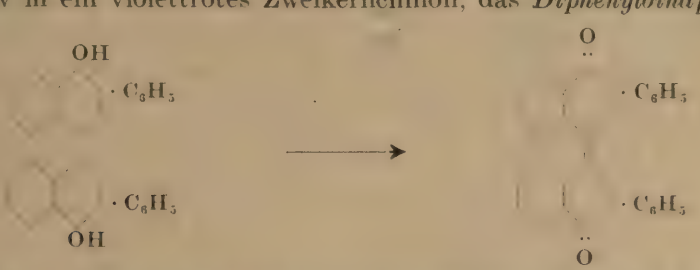


welch letzterer durch alle möglichen Oxydationsmittel, **Bichromat und Eisessig, Chlor, Brom, Salpetersäure,** nahezu quantitativ das *Diphenochinon* liefert[2]).

Besonders günstig scheint für solche Kondensation und Oxydation zum Chinon die Di-o-substitution zu sein, denn nach Auwers und v. Markovits[3]) gibt das vic. m-Xylenol durch Chromsäure-Eisessig oder Eisenchlorid mit 70% Ausbeute das *Tetramethyldiphenochinon*:



und das 3-Phenyl-*α*-naphtol geht in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium quantitativ in ein violettrotes Zweikernchinon, das *Diphenylbinaphton* über:

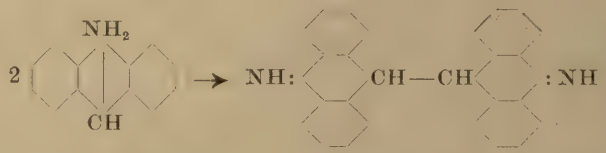


Genau so verhält sich ein tetramethoxyliertes Derivat des genannten Naphtols, das zu einem blauen Farbstoff, dem *Octomethoxyl-diphenyl-binaphton* oxydiert wird[4]).

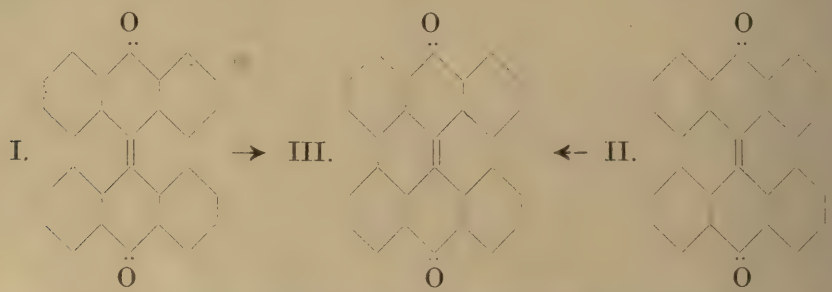
Die in o-Stellung zur Bindestelle der beiden Phenyle substituierten p-p-Dioxydiphenyle lassen sich nicht zu einem Diphenochinon oxydieren[5]).

[1]) Scholl, D. R. P. 274784 (1914), B. *52*, 1829, 2254 (1919).
[2]) A. W. Hofmann, B. *11*, 329 (1878); Liebermann, A. *169*, 221 (1873).
[3]) Auwers und v. Markovits, B. *38*, 226 (1905).
[4]) Decker, A. *362*, 318 (1908).
[5]) v. Auwers und v. Markovits, B. *41*, 2332 (1908); Liebermann und Herrmuth, B. *45*, 1218 (1912).

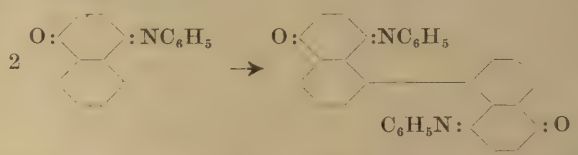
Übrigens lassen sich auch noch wesentlich kompliziertere Systeme in ganz ähnlicher Weise miteinander verknüpfen. Gewisse meso-substituierte Anthracenkörper gehen durch **Nitrite** oder **Ferricyankalium** oder conc. **Eisenchlorid** in *Dianthryl*derivate über, so das Anthron bzw. Anthranol in *Dianthron*, das *meso*-Anthramin in *Dianthrondiimin* durch **Amylnitrit** oder **Brom**[1]: (Vgl. dazu Gruppe XIV, 2, S. 90).



Eine weitere Verknüpfung von Benzolkernen in solchen Dianthrylderivaten kann auf verschiedene Weise erfolgen. Sie gelingt außer durch Aluminiumchlorid (s. w. u.) auch in gewissen Fällen leicht durch **Photooxydation.** So geht Dianthron I und seine Derivate, sowie das *meso*-Benz-dianthron (Helianthron) II durch Bestrahlen der Eisessig- oder Nitrobenzollösung mit Sonnenlicht oder an der Quarzlampe sehr glatt in *meso-Naphto-dianthron* III über[2]:



Auch das 1,4-Naphtochinonanil und das 1,4-Naphtochinonoxim können zu Binaphtylderivaten oxydiert werden, nämlich zu *Di-1,4-Naphtochinonanil* und *Bi-1,4-Naphtochinonoxim*[3]), und zwar unter dem oxydierenden Einfluß von **salzsaurem Hydroxylamin**, z. B.:



Bei Benzolcarbonsäuren ist eine solche Verknüpfung zweier aromatischer Reste durch Oxydation seltener beobachtet. Benzoësäure liefert beim Schmelzen mit Kali neben mehreren anderen Säuren auch *m*- und *p-Diphenylcarbonsäure*[4]). Leichter findet bei Aminen und deren Abkömmlingen, ähnlich wie bei den Phenolen, die Verkettung statt. So kann man das p-Tolyl-*β*-naphtylamin, nicht durch Chromsäure, wohl aber durch **Eisen-**

[1]) Orndorf und Bliß, Am. *18*, 455 (1896); K. Meyer, A. *379*, 52, 58 (1911); K. Meyer und Schlösser, B. *46*, 29 (1913); Kaufler und Suchannek, B. *40*, 529 (1907); Eckert und Tomaschek, M. *39*, 839 (1918).

[2]) Hans Meyer, Bondy und Eckert, M. *33*, 1447 (1912); Eckert und Tomascheck, M. *39*, 839 (1918). [3]) A. und H. Euler, B. *39*, 1044 (1906).

[4]) Barth und Schreder, M. *3*, 808 (1882).

chlorid in Eisessiglösung und noch besser durch Oxydation der Base mit **Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von etwas Chlorzink** in *Ditolyldiamidodinaphtyl* überführen[1]).

Auch das Dimethylanilin erleidet, beim Behandeln mit 3 Mol. **Bleisuperoxyd** in schwefelsaurer Lösung, eine solche Oxydation, und zwar zum *Tetramethylbenzidin*[2]). Besser gelingt die Umwandlung durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur, wenn gewisse Substanzen, wie Terpentinöl, Quecksilber u. a. als Sauerstoffüberträger angewandt werden[3]). Noch leichter gelingt sie in schwefelsaurer Lösung durch **Permanganat** in der Kälte, wobei zunächst ein *Diphenochinondiimoniumsulfat* entsteht, welches durch Behandeln mit schwefliger Säure reichlich *Tetramethylbenzidin* liefert[4]):

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{2C_6H_5N(CH_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Tetramethylbenzidin}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2} \leftarrow \underset{\text{Diphenochinon-tetramethyl-diimoniumsulfat}}{(CH_3)_2N : C_6H_4 : C_6H_4 : N(CH_3)_2}$$

SO_4H SO_4H

Monomethylanilin geht nicht in ein Benzidin über.

Hierher gehört auch die Bildung von *Azofarbstoffen der Benzidinreihe*, die in sehr interessanter Weise aus einfachen Benzolazofarbstoffen durch Oxydation mittels **Braunstein** in konzentrierter schwefelsaurer Lösung aufgebaut werden können.

Darstellung von Kongorot aus Benzolazo-naphtionsäure. Man behandelt z. B. 3,6 T. Benzolazonaphtionsäure in 30 T. Schwefelsäure (66 Bé) mit 2 T. Braunstein (von 50%) bei 20—25°. Die rote Lösung geht dabei in Blau über und, auf Eis gegossen, fällt der Farbstoff, *Kongorot*, aus[5]).

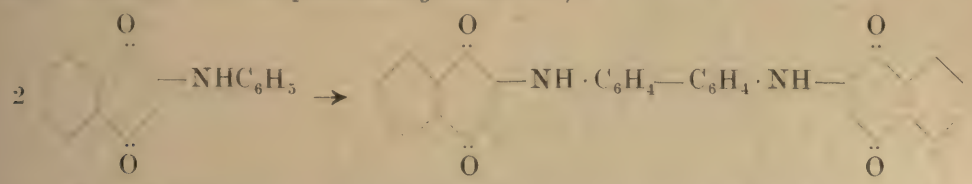
$$HC_6H_4 \cdot N = N \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ SO_3H\ (4) \end{matrix}$$

Benzolazonaphtionsäure

$$HC_6H_4 \cdot N = N \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_{10}C_5 \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ SO_3H\ (4) \end{matrix}$$

Kongorot

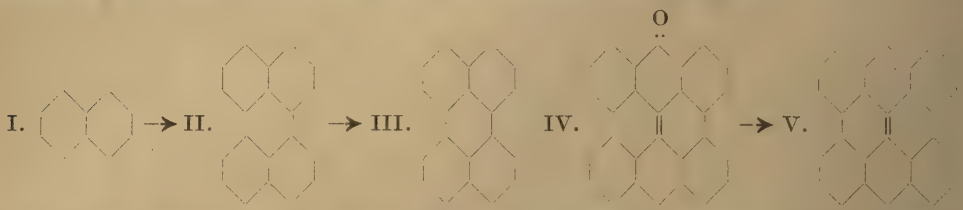
Ganz analog werden erhalten *Azoblau*, *Benzazurin*, *Benzopurpurin*, *Chrysamin* u. a. Auch die Dis- und Polyazofarbstoffe lassen sich so zu Benzidinfarbstoffen oxydieren und ebenso das rote 2-Anilino-α-naphtochinon zu dem violetten *Bis-α-naphtochinonyl-benzidin*[6]):



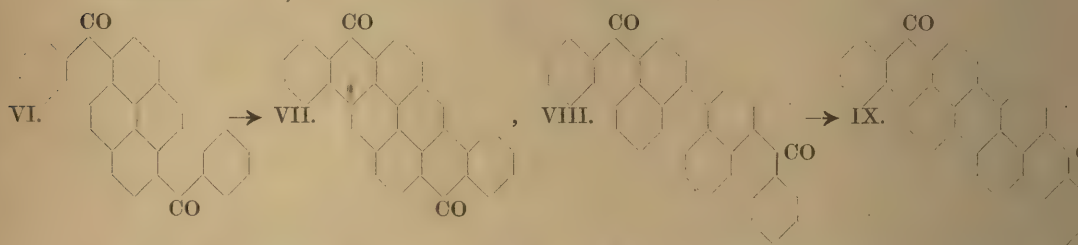
Die Verknüpfung aromatischer Reste bei nicht hydroxylierten oder aminierten Verbindungen erfolgt im allgemeinen schwer. Sie gelingt aber mit Hilfe von **wasserfreiem Aluminiumchlorid** (weniger gut mit wasserfreiem **Eisenchlorid**), das mit aromatischen Verbindungen auf ca. 80—180° erhitzt

[1]) Witt, B. *21*, 726 (1888).
[2]) Michler und Pattinson, B. *17*, 115 (1884).
[3]) Rosenthal, D. R. P. 127179, 127180 (1900); Ullmann und Dieterle, B. *37*, 23 (1904). [4]) Willstätter und Kalb, B. *37*, 3765, 3770 (1904).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 84893, 88595 (1896).
[6]) Brass, B. *45*, 2529 (1912).

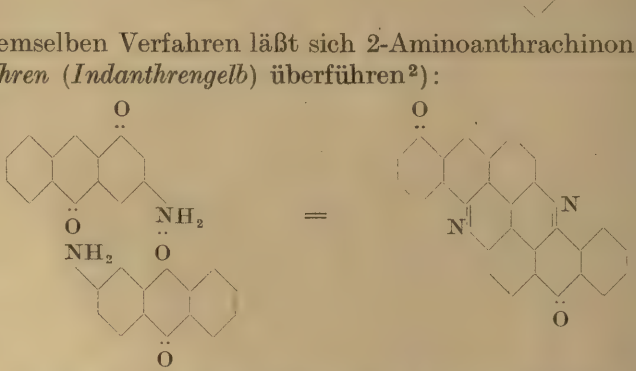
oder „verbacken" werden muß. Oft tritt der Wasserstoff mit größter Leichtigkeit aus, er wird nur z. T. frei abgegeben, meist wird er zu Reduktionsvorgängen verbraucht, vielfach ist die Bildung neuer Ringsysteme die Folge. So kondensiert sich Benzol bei 180° zu *Diphenyl*, Naphtalin I zu *β,β*- oder *α,α-Dinaphtyl* II und weiter zu dem Kohlenwasserstoff *Perylen* III,



meso-Benzdianthron IV zu *meso-Naphto-dianthron* V, das auch durch Chromsäure aus IV erhalten wird. Besonders die komplizierteren aromatischen Ketone liefern so leicht hochkondensierte Systeme von Farbstoffeigenschaften, Dibenzoylpyren VI gibt *Pyranthron* VII, 4,4′-Dibenzoyl-1,1′-Dinaphtyl VIII Violanthren IX[1]):



Nach demselben Verfahren läßt sich 2-Aminoanthrachinon in den Farbstoff *Flavanthren* (*Indanthrengelb*) überführen[2]):



Derselbe Farbstoff entsteht auch durch **Antimonpentachlorid** in Nitrobenzollösung oder neben dem blauen Indanthren auch durch Oxydation mit Bichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oder durch **Braunstein und Salpetersäure.**

6. Oxydation von Phenylhydrazonen zu Hydrotetrazonen, Osazonen, Tetrazolinen und Dehydrohydrazonen.

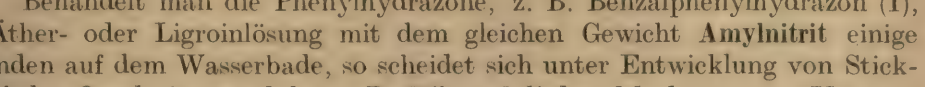
In sehr vielseitiger Weise werden die Phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde durch Oxydationsmittel verändert. Es kann dabei eine Verknüp-

[1]) Scholl und Mansfeld, B. *43*, 1737 (1910); Scholl, Seer und Weizenböck, B. *43*, 2202 (1910); Scholl und Seer, A. *394*, 111 (1912), M. *33*, 1 (1912).

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 136012 (1902), 138119 (1902), 139633 (1903), 141355 (1903).

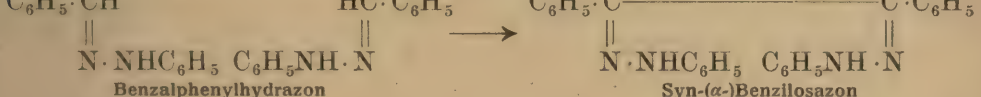
fung lediglich von Stickstoffatomen, oder von Kohlenstoffatomen, oder von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen statthaben. (Vgl. auch die Bildung von Peroxyden S. 112.)

Behandelt man die Phenylhydrazone, z. B. Benzalphenylhydrazon (I), in Äther- oder Ligroinlösung mit dem gleichen Gewicht **Amylnitrit** einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickoxyd das Oxydationsprodukt, z. B. *Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon* (II), aus:



Diese Reaktion entspricht der im Kapitel XIII, 4 (Seite 86) geschilderten Bildung von Osotetrazinen aus Osazonen. Das Hydrotetrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, gerade wie die Hydrazone bei der Bülowschen Farbenreaktion[1]), daher entstehen auch wohl solche bei dieser Reaktion[2]). Auch **gelbes Quecksilberoxyd** bewirkt die gleiche Oxydation[3]).

Oxydiert man das Hydrazon **bei Gegenwart von Natriumäthylat durch Jod,** so erhält man neben dem obigen Hydrotetrazon noch ein (*α*-)*Benzilosazon*, das von dem schon bekannten (*β*-Osazon) verschieden ist und sich durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet[4]).



Noch besser erhält man das *α*-Osazon, wenn man das Hydrazon (10 g) mit einer Lösung von 20 g Kali in 50 Teilen Wasser und 200 Teilen Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt unter Durchsaugen eines kohlensäurefreien **Luftstroms**[5]). Ebenso erhält man auch andere *Osazone*, z. B. das aus Salicylaldehydhydrazon, Vanillinhydrazon usw.[6]).

Ein drittes Oxydationsprodukt entsteht in kleiner Menge (8%) aus dem Benzalphenylhydrazon (I) bei der obigen Oxydation mittels Jod, wie Bamberger und Grob fanden, das *Tetraphenyltetrazolin* (II)[7]):

Ein viertes Produkt der Oxydation, offenbar ein Zwischenprodukt bei der Gewinnung des Tetrazolins, ist das von Minunni entdeckte *Dehydrobenzalphenylhydrazon*. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation nach v. Pechmann oder in verdünnter Chloroformlösung durch **Quecksilberoxyd**; in ätherischer Lösung entsteht bei genügender Verdünnung nur diese Verbindung:

[1]) Bülow, A. *236*, 195 (1886). [2]) v. Pechmann, B. *26*, 1045 (1893).
[3]) Curtius, J. pr. *62*, 83 (1900). [4]) Ingle und Mann, Soc. *67*, 61 (1895).
[5]) Biltz, A. *305*, 169 (1899). [6]) Biltz, A. *308*, 1 (1899); *324*, 310 (1902).
[7]) Bamberger und Grob, B. *34*, 523 (1901).

$$C_6H_5CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C : N \cdot NHC_6H_5$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CHC_6H_5 \qquad C_6H_5 \cdot N \cdot N : CHC_6H_5$$

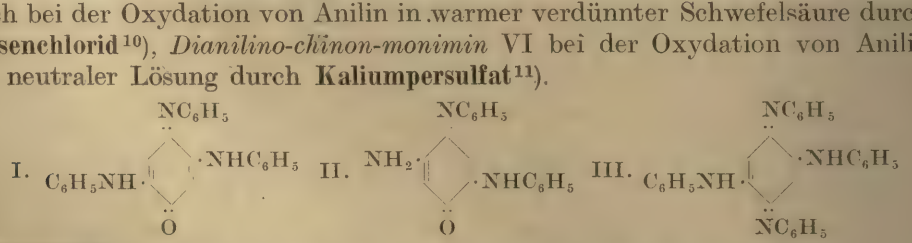
Die Verbindung gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat und Jod das *Tetrazolin*[1]).

Bei den aliphatischen Aldehydphenylhydrazonen vollzieht sich diese Oxydation bei weitem nicht so leicht. Die *Osazon*bildung ist z. B. beobachtet beim Acetaldehyd-phenylhydrazon, das beim Erhitzen am Rückflußkühler geringe Mengen *Diacetylosazon* liefert[2]) und beim Formaldehyd, der in stark essigsaurer, sehr verdünnter Lösung beim Behandeln mit Phenylhydrazin bei etwas erhöhter Temperatur *Glyoxalosazon* entstehen läßt[3]).

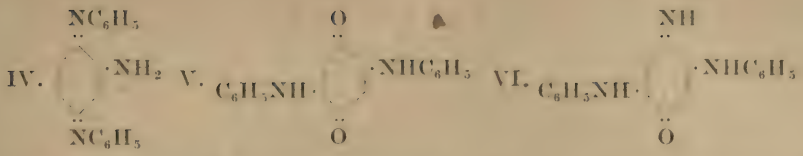
7. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen.

Verknüpfungen von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen durch Oxydation (oxydative Kondensationen) werden sehr häufig bei Farbstoffbildungen aus aromatischen Aminen beobachtet, die durch verschiedenartige Oxydationsmittel in bestimmten Lösungsmitteln in ganz verschiedene Produkte übergeführt werden können.

Zunächst sei hier die Bildung von Indophenolen usw. und von *Anilinschwarz* erwähnt, die schon Gr. XII, 3—4, S. 69 und 70 besprochen ist, sodann die zahlreichen *Anilinochinone*, deren Bildung aber streng genommen wohl auf eine Addition von Anilin an Chinon oder Chinonimine und nachfolgende Oxydation zurückzuführen ist. So entsteht das häufig beobachtete *Dianilinochinon-monanil* I bei der Oxydation von Anilin in schwach saurer Lösung mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder **Ozon**[4]), oder in essigsaurer Lösung durch **Natriumsuperoxyd**[5]) oder durch **Bromsäure**[6]). Bei tiefer Temperatur tritt die Bildung dieses Stoffes durch das letztere Oxydationsmittel zurück hinter der von *Amino-anilino-chinon-monanil* II[7]). Ebenfalls häufig erhalten wurde das sogen. *Azophenin* oder *Dianilinochinon-dianil* III, z. B. bei der Elektrolyse von Anilin und Anilinsalzen[8]), bei der Einwirkung von **Bleisuperoxyd** oder **Braunstein** auf neutrale Anilinsalzlösungen[9]), wobei daneben *Aminochinon-dianil* IV entsteht. *Dianilino-chinon* V neben Anilinschwarz bildet sich bei der Oxydation von Anilin in warmer verdünnter Schwefelsäure durch **Eisenchlorid**[10]), *Dianilino-chinon-monimin* VI bei der Oxydation von Anilin in neutraler Lösung durch **Kaliumpersulfat**[11]).

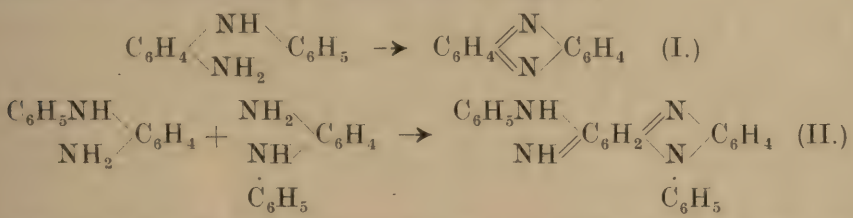


[1]) Minunni und Rap, G. *26*, I, 441 (1896); B. *29*, Ref. 591 (1896).
[2]) Japp und Klingemann, A. *247*, 223 (1888).
[3]) v. Pechmann, B. *30*, 2460 (1897).
[4]) Schunck und Marchlewski, B. *25*, 3574 (1892).
[5]) O. Fischer und Trost, B. *26*, 3088 (1893).
[6]) Ostrogowich und Silbermann, C. *1908*, I, 266.
[7]) Majima, B. *44*, 229 (1911). [8]) Szarvasy, Soc. *77*, 207 (1900).
[9]) Börnstein, B. *34*, 1268 (1901).
[10]) Willstätter und Majima, B. *43*, 2590 (1910).
[11]) Willstätter und Majima, B. *43*, 2593 (1910).



Die einfachsten Oxydationsprodukte, die zu den genannten Stoffen führen können, sind das *p-Aminodiphenylamin*, das bei der Oxydation des Anilins mit **unterchloriger Säure** entsteht[1]), und das *Phenylchinondiimin*, das bei der Einwirkung von **Kaliumpermanganat** erhalten wurde[2]).

Zu den durch Oxydation von Aminen entstehenden Produkten gehören ferner die *Phenazine*. Phenazin (I) selbst läßt sich durch Oxydation von o-Amino-diphenylamin mit der 10fachen Menge **Bleioxyd** gewinnen, während dieselbe Base in alkoholischer Lösung durch **Eisenchlorid** in ein kompliziertes Phenazin, das *Anilino-phenylindulin* (II) übergeht[3]):



Während also Anilin und seine Homologen nicht direkt durch Oxydation in *Phenazine* überführbar sind, läßt sich *β*-Naphtylamin durch **Chlorkalk** zum asymm. (*α*-*β*)-*Naphtazin* oxydieren[4]).

Ebenso die 2-6-Naphtylaminsulfosäure durch **Natriumhypochlorit**[5]), p-Aminophenyl-arsinsäure wird durch **Ammoniumpersulfat** zu *Phenazin-diarsinsäure* oxydiert[6]).

Bei der Oxydation von o-Diaminen mit **Eisenchlorid** in Eisessiglösung bilden sich unsymmetrisch substituierte *Phenazine*, *Diaminophenazin* neben *Oxyaminophenazin*[7]).

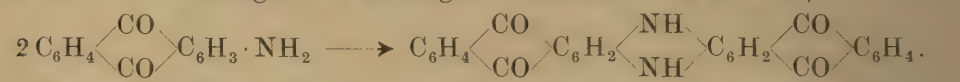
Zu den symmetrisch substituierten Phenazinen gehört die Gruppe des *Toluylenrots*, deren Farbstoffe durch gemeinsame Oxydation

[1]) Bamberger und Tschirner, B. *31*, 1526 (1898).
[2]) Caro, B. *31*, 1526, Fußnote 3.
[3]) O. Fischer und Heiler, B. *26*, 383 (1893).
[4]) Claus und Jaeck, D. R. P. 78748 (1892).
[5]) Meigen und Normann, B. *33*, 2717 (1900).
[6]) Barrowcliff, Pyman und Remfry, Soc. *93*, 1893 (1908).
[7]) O. Fischer und Hepp, B. *22*, 355 (1889), B. *23*, 841 (1890); Ullmann und Mauthner, B. *35*, 4302 (1902), *36*, 4026 (1903).

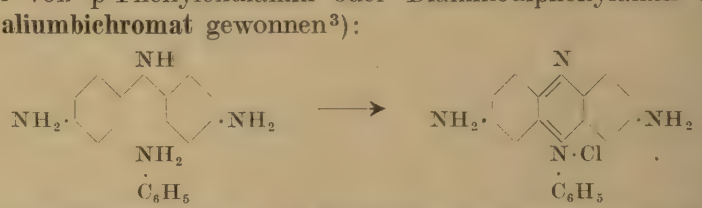
eines m- mit einem p-Diamin entstehen, nach Durchlaufung der Zwischenstufe des Toluylenblaues[1]). Vgl. XII, 4 (S. 70).

p-Diamin m-Diamin Toluylenrot

Ein gewisses Analogon bietet auch die Bildung des *Indanthrens* aus β-Aminoanthrachinon. Man erhält diesen Farbstoff beim Verschmelzen von 100 g β-Aminoanthrachinon mit 500 g **Kali** und 20 g **Kaliumnitrat** bei 200° bis 250° und nachfolgendem Eintragen der Schmelze in Wasser[2])

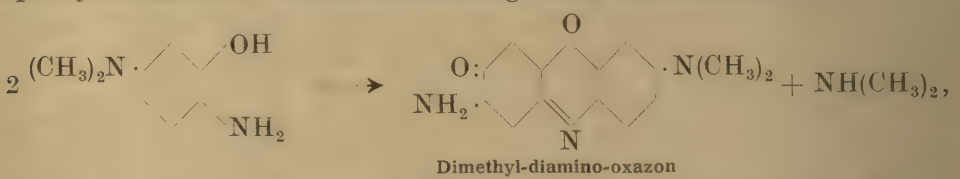


Zu den Phenazinen gehören ferner zahlreiche Farbstoffe, von denen einige ebenfalls durch Oxydation von Aminen hergestellt werden, so die *Safranine* und *Mauveïne*. Das einfachste Safranin wird durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin oder Diaminodiphenylamin und Anilin mittels **Kaliumbichromat** gewonnen[3]):



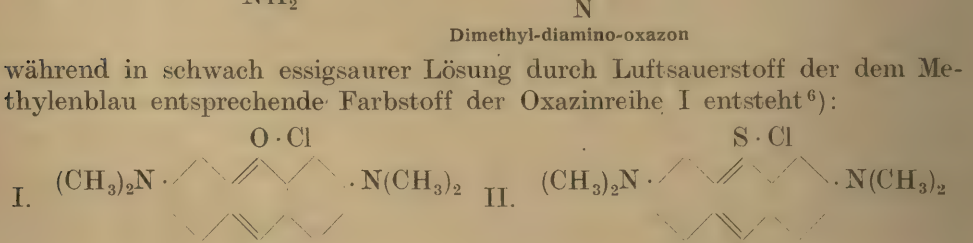
Auch **Braunstein** ist für die Safranindarstellung verwendbar[4]).

Die Farbstoffe der *Oxazin-* und *Thiazinreihe* können z. T. wenigstens ebenfalls durch Oxydation gewonnen werden, so *Meldolas Blau* durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und β-Naphtol, weiter von m-Oxy-p-phenylendiaminen in alkalischer Lösung durch **Luftsauerstoff**[5]):



Dimethyl-diamino-oxazon

während in schwach essigsaurer Lösung durch Luftsauerstoff der dem Methylenblau entsprechende Farbstoff der Oxazinreihe I entsteht[6]):



Capriblau Methylenblau

[1]) Witt, B. *12*, 931 (1879).

[2]) Bohn, Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 129845 (1902); Scholl, B. *36*, 3410 (1903).

[3]) A. W. Hofmann und Geyger, B. *5*, 526 (1872); Witt, B. *12*, 939 (1879); Nietzki, B. *16*, 464 (1883); Bernthsen, B. *19*, 2692 (1886).

[4]) Hardin, B. *33*, 1212 (1900). [5]) Möhlau, B. *25*, 1057 (1892).

[6]) Kehrmann und Poplawski, B. *42*, 1275 (1909).

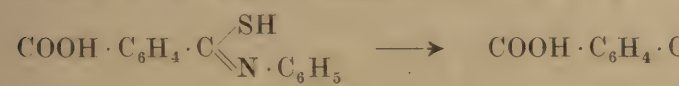
Von den Thiazinen entstehen das *Lauthsche Violett* und das *Methylenblau* II durch gemeinsame Oxydation von p-Diaminen und Schwefelwasserstoff mit **Eisenchlorid**[1]).

8. Verknüpfung von Kohlenstoff und Schwefel.

Für diese Art der Oxydationsverkettung sei als Beispiel die Bildung von *Benzothiazolen* aus Thioaniliden angeführt. Man oxydiert letztere in alkalischer Lösung durch **Ferricyankalium** in der Kälte, wobei direkt *Benzothiazole* ausfallen.

Thiobenzanilid liefert *Phenylbenzothiazol*:

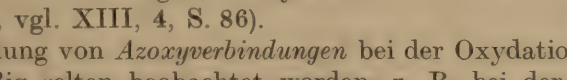
Analog verhält sich Thioacetanilid[2]) und die Thiophtalanilsäure[3]):



9. Verknüpfung von Stickstoffatomen.

Die direkte Verknüpfung von Stickstoffatomen führt bei Aminen zu Azoxy- oder Azoverbindungen, bei Hydrazinen zu Tetrazonen oder Tetrazanen (Osotetrazine, vgl. XIII, 4, S. 86).

Die Bildung von *Azoxyverbindungen* bei der Oxydation von Anilinen ist verhältnismäßig selten beobachtet worden, z. B. bei der Oxydation durch **Wasserstoffsuperoxyd,** wobei es offenbar im Sinne der Gleichung



entsteht[4]). Diese seltne Bildungsweise ist darauf zurückzuführen, daß das bei der Oxydation entstehende Phenylhydroxylamin sich zu rasch weiter zum Nitrosobenzol oxydiert, das dann seinerseits mit noch vorhandenem Anilin *Azobenzol* liefert.

Dinitroazoxybenzol bildet sich in beträchtlicher Menge bei der Oxydation von p-Nitranilin in verd. Schwefelsäure durch **Ammoniumpersulfat** neben *Dinitroazobenzol* und etwas p-Dinitrobenzol[5]).

Azobenzol entsteht bei direkter Oxydation des salzsauren Anilins durch **Permanganat**[6]) oder bei der Einwirkung von **Chlorkalk** auf eine Lösung von Anilin in Chloroform[7]). Auch bei Derivaten des Anilins gelingt die Überführung, oft noch besser. Sulfanilsäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ geht durch 4%ige Permanganatlösung in der Kälte in *Azobenzoldisufosäure* $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ über[8]). Erwärmt man 4,6-Dibromanilin-3-sulfosäure mit einer

[1]) Bernthsen, A. *230*, 73 (1885); A. *251*, 1 (1889).
[2]) Jacobson, B. *19*, 1068 (1886).
[3]) Reissert und Holle, B. *44*, 3035 (1911).
[4]) Prud'homme, Bl. [3] *7*, 621 (1892).
[5]) O. N. Witt und Kopetschni, B. *45*, 1134 (1912).
[6]) Glaser, A. *142*, 365 (1867). [7]) Schmitt, J. pr. *18*, 196 (1878).
[8]) Laar, B. *14*, 1928 (1881).

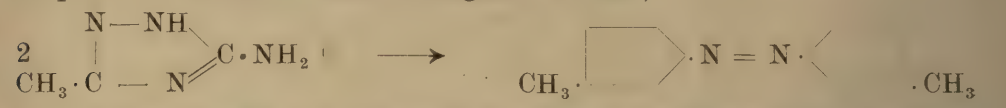
5%igen Lösung desselben Oxydationsmittels bis auf 45°, so scheidet sich alsbald das Kaliumsalz der *Tetrabrom-azobenzol-disulfosäure* ab[1]). Die Nitroaniline liefern sehr glatt, aber besser mit **Chlornatron,** *Dinitroazobenzole*[2]).

Benzidin, der gleichen Reaktion unterworfen, liefert *Diaminoazodiphenyl* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Oxydation des Benzidins zu Diaminoazodiphenyl. Man erhitzt 20 g Benzidin in einem Liter Chloroform mit 100 g **Bleisuperoxyd** unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde, kocht nach dem Abfiltrieren den Bleischlamm wiederholt mit Chloroform aus und erhält nach dem Eindampfen der Lösung auf 400 ccm 3 g des *Azobiphenyl*derivates in gelbroten Nadeln. Intermediär entsteht *Diphenochinondiimin*, das sich alsbald zu dem Azokörper polymerisiert[3]).

p-Aminoazobenzol läßt sich durch **Wasserstoffsuperoxyd** in Eisessig zu dem *Trisazobenzol* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ oxydieren[4]).

Selbst die Amine komplizierter stickstoffhaltiger Ringe lassen sich, oft sogar recht glatt, in Azokörper überführen. Amidomethyltriazol gibt fast die theoretische Ausbeute an *Azomethyltriazol*, wenn man die Lösung mit 4 Mol. Natronhydrat versetzt und dann in der Hitze gepulvertes Permanganat bis zur bleibenden Grünfärbung einträgt. Man saugt dann ab und fällt den Azokörper durch Salzsäure als schwefelgelbes Pulver[5]).



Analog verhält sich das nicht methylierte Aminotetrazol[6]), sowie das Aminoindazol, das durch **Ferricyankalium** oder in alkalischer Lösung glatt durch den **Luftsauerstoff** in *Azoindazol* übergeht[7]).

Die Oxydation der unsymmetrischen Hydrazine zu *Tetrazonen* (Tetrazenen) erfolgt meist durch **Quecksilberoxyd,** indem man das Hydrazin damit in wäßriger oder ätherischer Lösung behandelt, bis keine Reaktion mehr eintritt; oder man schüttelt mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen und gut gekühlten Lösung von **Eisenchlorid** oder schüttelt in Benzollösung mit **Bleisuperoxyd** oder noch besser in Acetonlösung mit **Permanganat.** Diäthylhydrazin, Methylbutylhydrazin, Methylphenylhydrazin sind so mittels Quecksilberoxyd in *Tetraäthyltetrazon*[8]) $(C_2H_5)_2N \cdot N : N \cdot N(C_2H_5)_2$, *Dimethyldibutyltetrazon*[9]) und *Dimethyldiphenyltetrazon*[10]) übergeführt worden, Diphenylhydrazin mittels Eisenchlorid ins *Tetraphenyltetrazon*[11]). α-Allylphenylhydrazin wird nur durch Eisenchlorid in das Tetrazon verwandelt, durch Quecksilberoxyd in ganz anderer Weise verändert[12]). Dibenzylhydrazin gibt in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilberoxyd behandelt unter Stickstoffentwicklung glatt *Dibenzyl*, ebenso die o-Dinitroverbindung[13]).

[1]) Rodatz, A. *215*, 218 (1882).
[2]) Meigen und Normann, B. *33*, 2714 (1900).
[3]) Willstätter und Kalb, B. *38*, 1239 (1905); *39*, 3474 (1906).
[4]) Valori, R. A. L. [5] *23*, II, 213 (1914).
[5]) Thiele und Heidenreich, B. *26*, 2600 (1893).
[6]) Thiele, A. *303*, 57 (1898).
[7]) Bamberger und Wildi, B. *39*, 4276 (1906).
[8]) E. Fischer, A. *199*, 319 (1879).
[9]) Franchimont und van Erp, B. *29*, Ref. 424 (1896).
[10]) E. Fischer, A. *190*, 167 (1877). [11]) E. Fischer, A. *190*, 182 (1877).
[12]) Michaelis und Claessen, B. *22*, 2235 (1889).
[13]) Busch und Weiß, B. *33*, 2701 (1900).

Wenn man es aber in der zehnfachen Menge Chloroform löst, auf 0° abkühlt und dann langsam mit Quecksilberoxyd behandelt, so hinterläßt die filtrierte und eingedampfte Lösung krystallinisches *Dibenzyltetrazon*[1]), das in guter Ausbeute übrigens nur durch Oxydation mit **Chinon** entsteht[2]).

p-Ditolylhydrazin wird am besten durch Permanganat in Acetonlösung zum *Tetratolyl-tetrazon* oxydiert, p-Dianisylhydrazin glatt nur in alkoholischer Lösung durch Chinon, während durch Permanganat *Dianisyl-anisazin* gebildet wird[3]).

Triphenylhydrazin läßt sich durch **Bleisuperoxyd** in Äther zum *Hexaphenyl-tetrazan* oxydieren, das, sehr unbeständig, in Lösung zum blau gefärbten *Triphenylhydrazyl* dissoziert[4]):

$$(C_6H_5)_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2N-N\cdot C_6H_5\\ (C_6H_5)_2N-N\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_2N\cdot N\cdot C_6H_5$$

Eine besonders lange Kette von Stickstoffatomen ergibt das Diazobenzolphenylhydrazin bei der Oxydation.

Oxydation des Diazobenzol-phenylhydrazins. Man löst 5 g des Hydrazins in 35 ccm Äther und turbiniert die Lösung mit 130 ccm einer 1%igen Permanganatlösung eine Viertelstunde lang kräftig, dann versetzt man mit schwefliger Säure und filtriert schnell. Das gelbe *Bisdiazobenzol-diphenyltetrazon* bleibt zurück. Die Ausbeute ist sehr gering, bei den Homologen besser[5]).

$$\underset{\text{Diazobenzolphenylhydrazin}}{2\,C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon}}{C_6H_5N:N\cdot N(C_6H_5)N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5}.$$

Sekundäre aromatische Amine lassen sich auf verschiedenen Wegen zu *Tetraarylhydrazinen* umwandeln

$$2\,(C_6H_5)_2NH \rightarrow (C_6H_5)_2:N-N:(C_6H_5)_2,$$

so durch Einwirkung von Jod auf Diphenylaminnatrium[6]), mit weit besserem Erfolge aber in trockner benzolischer Lösung durch Oxydation mit **Bleisuperoxyd** oder in Aceton durch **Permanganat** oder in Pyridin-Ätherlösung durch **Silberoxyd.** Dianisylamin gibt aber mit Permanganat stets *p-Dianisyl-dihydro-anisazin*, während es durch Bleisuperoxyd in ätherischer Lösung ins *Tetraanisylhydrazin* übergeführt werden kann[7]).

Darstellung von Tetraphenylhydrazin. 20 g Diphenylamin werden, in Aceton gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise mit der berechneten Menge 3%iger Permanganatlösung in Aceton ($^1/_3$ Mol.) versetzt. Man filtriert dann vom Braunstein ab, dampft das Aceton bis auf einen kleinen Rückstand ein, versetzt mit Alkohol und erhält das zuerst ölig ausfallende Tetraphenylhydrazin nach einigem Stehen krystallinisch. Es färbt sich mit konz. Schwefelsäure tief blau.

Einige substituierte Diphenylamine lassen sich nur durch Silberoxyd in Äther zum entsprechenden Hydrazin oxydieren, so p-Methoxy-p′-dimethylamino-diphenylamin, p-Diäthylamino-diphenylamin, p-Tetramethyldiamino-diphenylamin, nicht aber Hexamethoxy-diphenylamin, das ein Chinon, *Pen-*

[1]) Curtius und Franzen, B. *34*, 558 (1901).
[2]) Wieland und Fressel, A. *392*, 144 (1912).
[3]) Wieland, B. *41*, 3501ff. (1908). [4]) St. Goldschmidt, B. *53*, 44 (1920).
[5]) Wohl und Schiff, P. *33*, 2749 (1900).
[6]) Chattaway und Ingle, Soc. *67*, 1090 (1895).
[7]) Wieland und Gambarjan, B. *39*, 1500 (1906); *40*, 4270 (1907); Wieland, B. *41*, 3494 (1908); Wieland und Lecher, B. *45*, 2600 (1912).

tamethoxy-chinonanil, liefert und p-Tetraäthyldiamino-diphenylamin, welches Diäthyl-indoanilin $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : O$ gibt.

Auch Dicyclohexylamin kann nicht zu einem Hydrazin oxydiert werden, wohl aber Tetrahydrochinolin und verwandte Verbindungen, die in *Bis-tetrahydro-chinolyle* übergehen (mittels Permanganat[1]).

Eine besondere Oxydation erleiden die o-Aminoazoverbindungen, sie gehen durch **Chromsäure** in Eisessig in Azimidoverbindungen über; o-Aminoazobenzol liefert so *Phenylazimidobenzol*[2]):

XV. Addition von zwei Hydroxylen an Doppelbindungen.

1. Addition von Hydroxylen an ungesättigte Säuren (S. 106).
2. „ „ „ „ Olefine, olefinische Alkohole, ungesättigte Terpene und ungesättigte aromatische Verbindungen (Allyl- und Propenylderivate), sowie von Sauerstoff an Acetylen. (S. 109).
3. Addition von Hydroxylen an ungesättigte Aldehyde und Ketone (S. 111).
4. Bildung von Chinolen aus p-Alkylphenolen (S. 112).
5. Bildung von Oxyden und Peroxyden durch Addition von Sauerstoff (S. 112).

1. Addition von Hydroxylen an ungesättigte Säuren.

Die Addition von zwei Hydroxylgruppen an ungesättigte Säuren mittels **Kaliumpermanganat** ist zuerst von Tanatar[3]) bei der Fumarsäure beobachtet; die richtige Deutung der Reaktion ist aber erst von Kekulé und Anschütz[4]) gegeben worden, die die *Dioxyfumarsäure* als *Traubens*äure erkannten, ebenso wie das Oxydationsprodukt der Maleïnsäure als *Mesoweinsäure*[5]).

Fittig[6]) hat gezeigt, daß die Reaktion allgemeingültig ist und daß die ungesättigten Säuren leicht in sehr guter Ausbeute in Dioxysäuren übergehen. Man neutralisiert die zu oxydierende Säure mit Soda, verdünnt die Lösung stark (auf ein Teil Säure 60—100 Teile Wasser) und tröpfelt in die durch Eis beständig auf 0^0 abgekühlte Lösung eine 2%ige Kaliumpermanganatlösung (1 Mol. Permanganat: 1 Mol. Säure). Zahlreiche aliphatische wie aromatische *Dioxysäuren* sind so darstellbar, und es ist gleichgültig, ob die Doppelbindung sich in $\alpha\beta$-, $\beta\gamma$- oder einer andern Stellung befindet. Crotonsäure liefert so die *α-β-Dioxybuttersäure* (I), Allylessigsäure die *γ-δ-Dioxyvaleriansäure* (II)[7])

I. $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ II. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

---

[1]) Wieland, B. *53*, 1313 (1920); W. und Schamberg, B. *53*, 1331 (1920); W. und Haas, B. *53*, 1336 (1920).

[2]) Gattermann und Wichmann, B. *21*, 1636 (1888); F. H. Witt, B. *45*, 2383 (1912). [3]) Tanatar, B. *12*, 2293 (1879).

[4]) Kekulé und Anschütz, B. *13*, 2150 (1880).

[5]) Kekulé und Anschütz, B. *14*, 713 (1881).

[6]) Fittig, B. *21*, 920 (1888). [7]) Fittig, A. *268*, 8, 33 (1892).

Aus den Eigenschaften der entstehenden Dioxysäuren kann man einen Schluß auf die Stellung der Doppelbindung ziehen. Die α-β-Dioxysäuren sind sehr beständig und gehen nicht in Lactone über, die β-γ- und γ-δ-Dioxysäuren dagegen liefern schon beim Freimachen aus ihren Salzen neutrale, in Soda nicht lösliche *Oxylactone*[1]).

Schon früher hatte Saytzew[2]) gefunden, daß die stereoisomeren Säuren, Ölsäure und Elaidinsäure (168 g Ölsäure, 50 g Kali, 4 l Wasser und 168 g Permanganat) zu zwei verschiedenen *isomeren Dioxystearinsäuren* oxydiert werden, die bei weiterer Oxydation mit alkalischem Permanganat in *Pelargonsäure* und *Azelainsäure* zerfallen, was für die Lage der Doppelbindung beweisend ist[3]).

$$\underset{\text{Dioxystearinsäuren}}{H_3(CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_7COOH} \rightarrow \underset{\text{Pelargonsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7COOH} + \underset{\text{Azelainsäure}}{COOH(CH_2)_7 \cdot COOH}$$

Elaidinsäure, Ölsäure, Erucasäure und Brassidinsäure lassen sich übrigens auch durch **Ammoniumpersulfat** bzw. **Carosche Säure** in schwefelsaurer Lösung zu Dioxysäuren oxydieren, aber man erhält hierbei nicht dieselben Verbindungen, wie bei der Hydroxyladdition mit Permanganat, sondern die mit ihnen stereoisomeren Säuren, so daß z. B. Elaidinsäure hiermit dieselbe *Dioxystearinsäure* liefert, die sich aus Ölsäure mit Permanganat erhalten läßt, und umgekehrt[4]). Zimtsäure gibt in sehr guter Ausbeute mit Permanganat die *Phenylglycerinsäure*[5]) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ vom Smp. 141°, die β-Benzalpropionsäure (oder Isophenylcrotonsäure) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ glatt das *Lacton* der *Phenyl-β-γ-dioxybuttersäure*[5])

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_2$$

$$O \text{---------} CO$$

Bei der Zimtsäure kann die Oxydation auch durch eine alkalische Lösung von **unterbromigsaurem Kali** erfolgen, wobei die Phenylglycerinsäure in Form eines schwer löslichen Kaliumsalzes ausfällt[6]). Die mit der Zimtsäure stereoisomere allo-Zimtsäure gibt bei der Oxydation (mit Permanganat) eine mit der obigen Phenylglycerinsäure (vom Smp. 141,5°) *stereoisomere Säure* vom Schmelzpunkt 121° [7]).

Bei Säuren mit mehreren Doppelbindungen tritt die gleiche Reaktion ein an der einen Doppelbindung, während die andere gesprengt wird. Cinnamenylacrylsäure zerfällt in *Benzaldehyd* und *Traubensäure*

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$$

Piperinsäure in *Piperonal* und *Traubensäure*. Die Oxydation muß in sehr stark verdünnter Lösung bei 0—4° mit einer ebenfalls sehr verdünnten Permanganatlösung ausgeführt werden[8]).

Auch bei ungesättigten Säuren stickstoffhaltiger Ringsysteme ist die Oxydation ausführbar. α-Chinolylacrylsäure liefert *Chinolylglycerinsäure*[9]) $C_9H_6N \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

[1]) Fittig, A. *268*, 5 (1892); B. *27*, 2670 (1894).
[2]) Saytzew, J. pr. *34*, 304 (1886). [3]) Edmed. Soc. *73*, 627 (1898).
[4]) Albitzky, J. pr. *67*, 357 (1903). [5]) Fittig, B. *21*, 920 (1888).
[6]) Erdmann, D. R. P. 107228 (1899).
[7]) Michael, B. *34*, 3665 (1901); Riiber, B. *41*, 2411 (1908).
[8]) Döbner, B. *23*, 2372 (1890). [9]) Einhorn und Sherman, A. *287*, 35 (1895).

Die Hydroxylierung scheint auch sehr glatt bewirkt zu werden durch **überchlorsaures Natrium** oder **Kalium,** das durch geringe Mengen von **Osmiumtetroxyd** aktiviert wird. Fumarsäure wird so glatt zu *Traubensäure*, Maleïnsäure zu *Mesoweinsäure* oxydiert[1]).

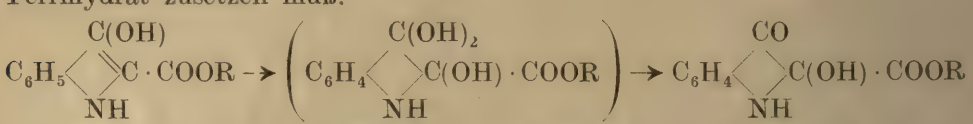
Darstellung von Traubensäure. 10 g Fumarsäure mit 100 g Wasser, 5 g Soda, 12 g Natriumchlorat und 0,02 g Osmiumtetroxyd 6—10 Stunden lang auf 40° erwärmt, scheidet nach dem Erkalten 7 g primäres traubensaures Natrium ab in Gestalt von monoclinen dicken Krystallen. Aus dem Filtrat fällt Chlorcalcium und Essigsäure 4 g traubensaures Calcium.

Zimtsäure wird ebenso zu *Dioxyhydrozimtsäure* oxydiert, doch treten dabei größere Mengen von Benzaldehyd auf.

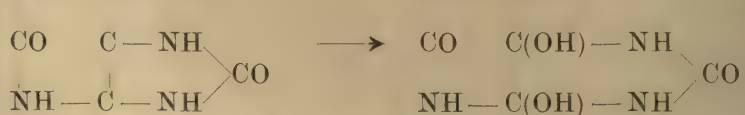
Während Muconsäure durch Permanganat nur zu sehr geringem Betrage in *Schleimsäure* übergeführt wird, gelingt dies mit besserer Ausbeute durch Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd, wobei daneben vielleicht *Idozucker*säure entsteht[2]). $COOH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

In ähnlicher Weise scheint fein verteiltes metallisches **Osmium** bei Gegenwart von **gasförmigem Sauerstoff** auf ungesättigte Verbindungen zu wirken, doch ist diese Art der Hydroxylierung[3]) hauptsächlich an Kohlenwasserstoffen studiert worden. Vgl. Gr. XV, 2 (S. 110).

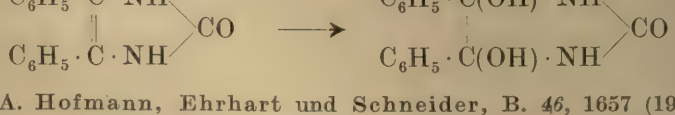
In abweichender Weise vollzieht sich die Oxydation des Indoxylsäureesters zu *Indoxanthinsäureester*, die man aber auf denselben Vorgang der Addition zweier Hydroxyle zurückführen kann. Bei dieser nur unter bestimmten Bedingungen sich vollziehenden Reaktion wird nach Baeyer[4]) der Ester durch krystallisiertes **Eisenchlorid in Acetonlösung** oxydiert, wobei man, um die zerstörende Wirkung der frei werdenden Salzsäure aufzuheben, Ferrihydrat zusetzen muß.



Die Oxydation der Harnsäure (und Xanthinkörper) führt unter bestimmten Bedingungen zum *Harnsäureglycol*, so mittels **Brom** und Wassers bei 0°, oder mittels **Chlor**



doch wird dessen Entstehung auch anders erklärt[5]). In ganz ähnlicher Weise werden Glyoxalone durch **Salpetersäure** zu *Glyoxalonglycolen* oxydiert[6]):



[1]) K. A. Hofmann, Ehrhart und Schneider, B. *46*, 1657 (1913).
[2]) Behrend und Heyer, A. *418*, 294 (1919).
[3]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2952 (1913).
[4]) Baeyer, B. *15*, 775 (1882).
[5]) W. Biltz, B. *45*, 1677 (1910); Biltz und Topp, B. *44*, 1526 (1911); Biltz und Heyn, B. *47*, 459 (1914).
[6]) W. Biltz, B. *41*, 171 (1908); A. *368*, 201, 207 (1909).

Bei Säuren der Acetylenreihe lagern sich zwei Hydroxylgruppen (oder ein Sauerstoffatom) an jedes Kohlenstoffatom an, so daß zwei benachbarte Ketogruppen entstehen. Stearolsäure I wird durch **rote rauchende Salpetersäure** in die gelbe *Stearoxylsäure* II übergeführt[1]).

I. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C : C(CH_2)_7 \cdot COOH \rightarrow$ II. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$.

ebenso Behenolsäure in die gelbliche *Behenoxylsäure*[2])

$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C : C(CH_2)_{11} \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$.

Die gleiche Oxydation läßt sich mit Permanganat bewirken[3]).

2. Addition von Hydroxylgruppen an Olefine, olefinische Alkohole, ungesättigte Terpene und ungesättigte aromatische Verbindungen (Allyl- und Propenylderivate) sowie von Sauerstoff an Acetylen.

Die Methode der Hydroxyladdition wurde von Wagner[4]) auf die Olefine, ungesättigten Alkohole usw., übertragen.

Oxydation eines Olefins zu einem Glycol. Man verteilt den Kohlenwasserstoff möglichst fein in Wasser oder löst den Alkohol darin und gibt das Permanganat in 1%iger (ev. stärkerer Lösung) allmählich hinzu unter beständigem Schütteln. Man unterbricht, wenn etwa 1,5- 2 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gekommen sind. Nun destilliert man mit Wasserdämpfen unveränderten Kohlenwasserstoff ab und filtriert den Rückstand klar, wobei die Manganoxyde hellbraun aussehen. Bei Kohlenwasserstoffen leitet man in das Filtrat Kohlensäure, versetzt stark mit Pottasche und entzieht das *Glycol* durch Äther (und hernach die entstandenen Säuren durch Alkohol). Bei den ungesättigten Alkoholen wird das Filtrat von den Manganoxyden, die hier meist schwarz aussehen, bis auf 200—300 ccm abdestilliert, mit Kohlendioxyd gesättigt und erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bis zur Sirupdicke eingeengt. Die *Glycerine* werden durch Ätheralkohol extrahiert. Ausbeute an *Glycolen* etwa 50% der Theorie, doch bleibt meist viel Olefin unangegriffen; Ausbeute an *Glycerinen* oft bis 80%[4]).

Äthylen ist so in *Äthylenglycol* übergeführt worden, Isopropyläthylen (34 g) in *Isopropyläthylenglycol* (25 g) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, Isobutylen (11 Liter) in *Isobutylenglycol* (22 g) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2OH$, Trimethyläthylen (60 g) in *Trimethyläthylenglycol* (50 g) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_3$.

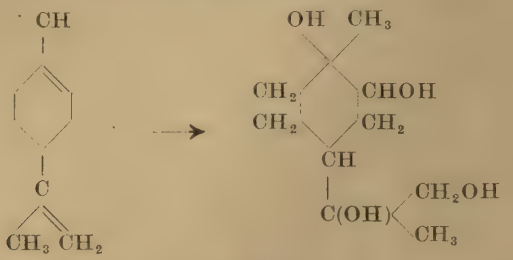
Von Alkoholen geht Allylalkohol in reichlicher Menge in *Glycerin* über, Äthylvinylcarbinol $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot CH : CH_2$ (28 g) in *Äthylglycerin* $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (15 g, daneben bei weitergehender Oxydation $C_2H_5 \cdot CO \cdot COOH$ und $H \cdot COOH$ oder Propionsäure und Oxalsäure, Methylallylcarbinol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ in ein *Pentenylglycerin* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (?) zu 82%[5]).

Von Diolefinen liefert das Diallyl *Hexylerythrit*[6]), $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ neben $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$.

Bei den ungesättigten Terpenen ist die Reaktion auch vielfach ausgeführt worden. Camphen wird, weil fest, nur sehr schwer oxydiert; in soviel Benzol gelöst, als zu seiner Verflüssigung nötig ist, läßt es sich durch Permanganat zu *Camphenglycol* oxydieren[7]), einer Verbindung, die auch bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf den Kohlenwasserstoff als Zwischenprodukt

[1]) Overbeck, A. *140*, 62 (1866).
[2]) Haußknecht, A. *143*, 46 (1867).
[3]) Hazura, M. *9*, 469, 947 (1888).
[4]) Wagner, B. *21*, 1230 (1888).
[5]) Wagner, B. *21*, 3347 (1888).
[6]) Wagner, B. *21*, 3343 (1888).
[7]) Wagner, B. *23*, 2313 (1890).

anzunehmen ist[1]). Limonen läßt sich mit sehr guter Ausbeute in einen vierwertigen Alkohol, den *Limonetrit*, überführen:

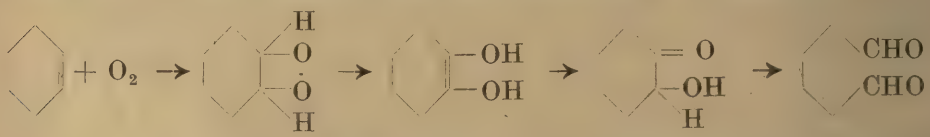


Aus Menthen erhält man *Menthenglycol*[2]).

Der schon hydroxylhaltige ungesättigte Alkohol Sobrerol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ liefert den vierwertigen Alkohol *Sobrerythrit*[3]) $(C_{10}H_{16}(OH)_4)$. Die ungesättigte α-Campholensäure $C_9H_{15} \cdot COOH$ geht in *Dioxy-dihydro-campholensäure* $C_9H_{15}(OH)_2COOH$ über[4]). Santen C_9H_{14} wird nach der unten bei den Aldehyder angeführten Methode gut in Acetonlösung zum *Santenglycol* $C_9H_{14}(OH)_2$ oxydiert[5]).

3-Methylbutenol kann nicht bloß durch Permanganat, sondern auch **Kaliumperchlorat und Osmiumtetroxyd** sowie durch **Wasserstoffsuperoxyd** zu *Trioxyisopentan* $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ oxydiert werden[6]).

Durch Behandeln mit gasförmigem **Sauerstoff** bei Anwesenheit von fein verteiltem **Osmium** lassen sich aus Olefinen und Derivaten leicht OH-additionsprodukte gewinnen, die aus primär gebildeten Moloxyden durch Umlagerung entstehen. So bildet sich aus Tetrahydrobenzol *Tetrahydro-brenzcatechin* und daraus weiterhin *Oxy-cyclo-hexanon* und *Adipinaldehyd*[7]):



Die aromatischen Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten verhalten sich gewissen Oxydationsmitteln gegenüber bei der Glycolbildung verschieden, je nach der Lage der Doppelbindung zum Benzolkern. Balbiano und Paolini[8]) fanden, daß die aromatischen Propenylverbindungen beim längeren Schütteln mit einer gesättigten wäßrigen Mercuriacetatlösung in *Glycole* übergehen, indem sich dabei das sehr schwer lösliche Mercuroacetat ausscheidet. So liefert Isosafrol $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ nach 10—12 Tagen das krystallinische *Isosafrolglycol* $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, Anethol gibt das ebenfalls krystallisierende *Anetholglycol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, und genau so verhalten sich Methylisoeugenol und Isoapiol, während die entsprechenden Allylverbindungen mit der Gruppe $Ar \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, also Safrol, Methylchavicol, Methyleugenol und Apiol Quecksilberverbin-

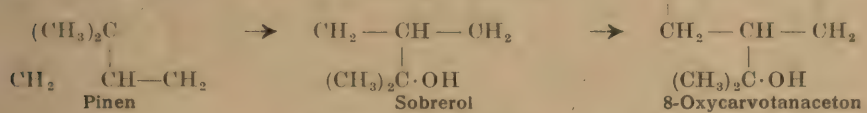
[1]) Bredt und Jagelki, A. *310*, 116 (1900).
[2]) Wagner, B. *27*, 1644 (1894).
[3]) Wagner, B. *23*, 2315 (1890).
[4]) Tiemann und Semmler, B. *29*, 529, 3027 (1896).
[5]) Semmler und Bartelt, B. *41*, 868 (1908).
[6]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R. P. 309111 (1921).
[7]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2952 (1913).
[8]) Balbiano und Paolini, B. *35*, 2994 (1902); *36*, 3575 (1903).

dungen geben, die z. B. der Formel $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5(OH) \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$ entsprechen. Da sich hierbei kein Mercuroacetat ausscheidet, so kann die Reaktion zur analytischen Unterscheidung der Isomeren benutzt werden.

Auch zur Trennung und Wiedergewinnung der Isomeren ist die Methode gut brauchbar, da das Propenylderivat so lange von Mercuriacetat nicht angegriffen wird, als Allylderviat vorhanden ist, das sich mit dem Reagens umsetzt, und da aus der Quecksilberallylverbindung durch Zink und Natronlauge das reine Allylderivat zurückgewonnen werden kann[1]).

Mit verdünnter Permanganatlösung lassen sich die beiden Isomeren aber leicht in die entsprechenden Glycole überführen[2]).

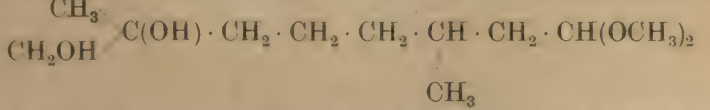
Behandelt man Pinen in der Kälte mit Mercuriacetat, so erfolgt ebenfalls Hydroxyladdition, aber nicht an der Doppelbindung, sondern unter Aufspaltung des bicyclischen Systems und Bildung von *Sobrerol*, das dann bei weiterer Behandlung in *Oxy-carvotanaceton* übergeht[3]):



Die Addition von Sauerstoff zu Säuren des Acetylens ist bereits S. 109 erwähnt. Acetylen selbst mit Sauerstoff in erfolgreicher Weise zu vereinigen ist erst in neuerer Zeit gelungen. Die Addition erfolgt unter Bildung von *Glyoxal*, wenn man einen Luft- oder Sauerstoffstrom von etwa 1 Volumprozent **Ozon**gehalt bei Gegenwart von Wasser auf stark verdünntes Acetylen ($1\frac{1}{2}$%) einwirken läßt[4]). Auch beim Durchleiten von Acetylen durch eine **Goldchlorid**lösung entsteht bei 70-80° reichlich Glyoxal[5]).

3. Hydroxyladdition bei ungesättigten Aldehyden und Ketonen.

Ungesättigte Aldehyde werden am besten wegen der leichten Angreifbarkeit der Aldehydgruppe durch Permanganat in Form ihrer Acetale hydroxyliert. In präparativer Hinsicht ist es von Bedeutung, ob man in wäßriger oder in Acetonlösung arbeitet. Behandelt man z. B. Citronellalacetal in wäßriger Lösung mit Permanganat, so liefert es nur 30—40% des zu erwartenden *Citronellalglycols*, während daneben ein erheblicher Zerfall in Aceton und das *Halbaldehydacetal* der *β-Methyladipinsäure* stattfindet. Oxydiert man dagegen in Acetonlösung, so erhält man 80% des *Glycolacetals*:



Auch hier ist die Additionsstelle der Hydroxyle der Angriffspunkt für die weitere Oxydation, wodurch die Konstitution des Citronellals wahrscheinlich gemacht wird[6]). Acroleïnacetal läßt sich durch Oxydation mittels 4%iger

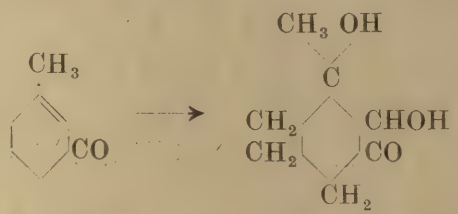
[1]) Balbiano, B. *42*, 1502 (1909). [3]) Wagner, B. *24*, 3488 (1891).
[2]) Henderson und Agnew, Soc. *95*, 289 (1909).
[4]) Wohl und Bräunig, D. R. P. 324202 (1920).
[5]) Kindler, B. *54*, 647 (1921).
[6]) Harries und Schauwecker, B. *34*, 2987 (1901).

Permanganatlösung bei niederer Temperatur (2—3°) ziemlich gut in *Glycerinacetal* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ überführen[1]).

Ungesättigte Ketone können zuweilen ebenfalls mit guter Ausbeute in Acetonlösung hydroxyliert werden.

Zu einer gut turbinierten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton läßt man langsam eine Lösung von 21,6 g Kaliumpermanganat, 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton zutropfen. Im übrigen behandelt man das Oxydationsprodukt genau nach der oben angegebenen Methode von Wagner. Ausbeute 60% der Theorie an dem *Glycol* des *Mesityloxyds*[2]) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Oxydation des Methylcyclohexenons zu der zugehörigen *Methylcyclotriose* verläuft besser in wäßriger Lösung, und zwar mit 2%iger Permanganatlösung[3])



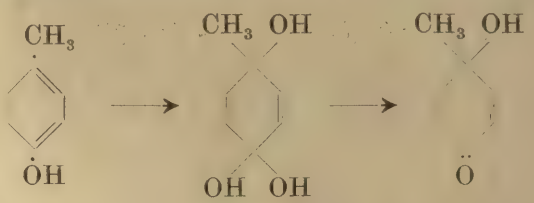
und ebenso die des Methylheptenons zum *Dioxy-dihydro-methylheptenon*.

$(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO\ CH_3$

während in Acetonlösung gleich weitergehende Oxydation stattfindet[4]), was auch bei ungesättigten Acetalen beobachtet ist[5]).

4. Bildung von Chinolen aus p-Alkylphenolen.

Ein für sich allein stehender Oxydationsverlauf ist bei p-Alkylphenolen beobachtet, wobei unter der Einwirkung von **Sulfomonopersäure** eine Addition von zwei Hydroxylen an den Benzolkern stattfindet und sich unter nachfolgender Wasserabspaltung (allerdings in nur sehr geringer Menge) *Chinole*[6]) bilden.



5. Bildung von Oxyden und Peroxyden durch Addition von Sauerstoff.

Bei der Einwirkung von **Benzoylhydroperoxyd** $C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ auf ungesättigte Verbindungen erhält man in neutralen Lösungsmitteln bei niederer Temperatur *Oxyde*, woraus durch Hydratation *Glykole* hervorgehen[7]).

---

[1]) Wohl, B. *31*, 1799 u. 2394 (1898).
[2]) Harries und Pappos, B. *34*, 2979 (1901).
[3]) Harries, B. *35*, 1176 (1902). [4]) Harries, B. *35*, 1181 (1902).
[5]) Wohl und Mylo, B. *45*, 342 (1912). [6]) Bamberger, B. *36*, 2028 (1903).
[7]) Prileschajew, B. *42*, 4811 (1909); C. *1911*, I, 1279; *1912*, II, 2090.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH + \rangle C : C \langle = C_6H_5 \cdot COOH + \rangle \underset{\diagdown O \diagup}{C \quad C} \langle$$

Darstellung von Benzopersäure *(Benzoylhydroperoxyd). Man versetzt eine ätherische Lösung von Benzoylperoxyd (vgl. Oxyd. XVII, 1) (24,2 g) mit einer Auflösung von 2,3 g Natrium in Alkohol, versetzt das ausgeschiedene Natriumsalz der Benzopersäure mit so viel Wasser, als zur Lösung hinreichend ist, befreit die Lösung durch mehrfaches Ausziehen mit Äther vom entstandenen Benzoësäureester und säuert unter Kühlung an. Die ölig ausgeschiedene Benzopersäure wird in Chloroform gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestromes eingedunstet. Das Benzoylhydroperoxyd hinterbleibt krystallinisch, enthält aber wegen Beimengung einer kleinen Menge Benzoesäure 1—1½% weniger aktiven Sauerstoff, als berechnet. Schmp. 41—43°. Ausbeute ca. 80%. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, weniger in Benzin, in festem Zustande haltbar* [1]).

Zur Darstellung der Oxyde löst man die Benzopersäure in Äther oder Chloroform, titriert die Menge des aktiven Sauerstoffes mit Jodkalium und Thiosulfat und fügt zu der bis 0° abgekühlten Lösung des Superoxyds die berechnete Menge der ungesättigten Verbindung hinzu. Nachdem die Reaktion beendet, neutralisiert man die Benzoësäure mit Alkali und reinigt das Reaktionsprodukt durch fractiorierte Destillation.

So liefert z. B. Octylen *Octylenoxyd*, Allylalkohol *Allylalkoholoxyd*, Geraniol ebenso *Geraniolmonoxyd* und *-dioxyd*, Limonen *Limonenmon-* und *-dioxyd*, Tetramethyläthylen *Tetramethyl-äthylenoxyd* usf.

Die Oxyde werden durch Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser zu *Glycolen* hydrolysiert.

In einzelnen Fällen entstehen die Glycole direkt, wenn das intermediär gebildete Oxyd sehr unbeständig ist. So bildet sich aus dem sog. Glucal in Essigesterlösung glatt *Mannose*, aus Rhamnal *Rhamnose* [2]):

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot \underset{O}{CH \cdot CHOH \cdot CH} : CH \rightarrow CH_2OH \cdot CHOH \cdot \underset{O}{CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH}$$

Aldehyd- und Ketonphenylhydrazone werden durch **Luft** oder reinen **Sauerstoff** oft rasch, besonders in Lösungsmitteln in *Peroxyde* umgewandelt, die die Formel $R \cdot \underset{O}{CH} — \underset{O}{N} \cdot NHC_6H_5$ besitzen und den bisher nicht faßbaren Aldehydperoxyden entsprechen. Die Darstellung gelingt leicht in benzolischer Lösung oder Suspension bei Einwirkung von Sauerstoff. Säuren bewirken raschen Zerfall in *Acylhydrazine* und *Acylazoaryle* [3]):

$$2\,R \cdot \underset{O——O}{CH — N} \cdot NH \cdot C_6H_5 = R \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + R \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_5$$

XVI. Oxydativer Abbau.

1. Abbau aromatischer Alkylbenzole zu $C_6H_5 \cdot COOH$ und der Gruppe NCH_3 zu NH. (S. 114.)
2. Abbau der Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot CH_2\,OH$ zu Säuren $R \cdot COOH$. (S. 114.)
3. Abbau von Säureamiden zu Aminen $R \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH_2$. (S. 114.)

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1575 (1900).
[2]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 440 (1921).
[3]) Busch und Dietz, B. *47*, 3277 (1914).

4. Abbau von Säuren $R \cdot COOH$ zu Alkoholen $R \cdot OH$. (S. 116.)
5. Abbau aromatischer Oxyaldehyde zu mehrwertigen Phenolen. (S. 117.)
6. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ bzw. $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$. (S. 117.)
7. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_3$. (S. 119.)
8. Oxydation der Methylketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ zu Säuren $R \cdot COOH$ und der Ketone überhaupt. (S. 119.)
9. Abbau der Zuckerarten durch Oxydation. (S. 121.)
10. Abbau der α-Oxysäuren und α-Aminosäuren zu Aldehyden bzw. Ketonen. $R \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow R \cdot CHO$; $(R)(R_1)C(OH) \cdot COOH \rightarrow (R)(R_1)CO$. (S. 121.)
11. Abbau der Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ und der α-Diketone zu Säuren. (S. 126.)
12. Sprengung von Doppel- und Acetylenbindungen in offenen Ketten. (S. 127.)
13. Oxydation von Phenyl- oder ähnlichen Gruppen zu COOH. (S. 132.)
14. Ringspaltungen durch Oxydation. (S. 133.)
    A. Bei Benzolringen.
    B. Bei alicyclischen Verbindungen. (S. 137.)
    C. Bei heterocyclischen Verbindungen. (S. 141.)
15. Oxydativer Abbau von Paraffinkohlenwasserstoffen. (S. 143.)

1. Abbau von Alkylbenzolen zu Benzoësäuren und der Gruppe NCH_3 zu NH.

Der Abbau von Benzolhomologen, die meist leicht durch Salpetersäure oder Permanganat erfolgt, ist bereits in Gruppe III, 2 u. ff. behandelt. (S. 11.)

Die Oxydation der Gruppe NCH_3 zu NH findet sich in Gruppe III, 6. (S. 19.)

2. Abbau der Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ zu Säuren $R \cdot COOH$.

Dieser Abbau ist in folgender Weise ausführbar. Man führt den Alkohol zunächst in das Jodid oder Bromid über, behandelt dies mit alkoholischem Kali und oxydiert das entstandene Olefin mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte zum *Glycol*, das dann bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch die gewünschte um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure liefert. Isoamylalkohol liefert z. B. das Jodid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2J$, dies das Amylen $(CH_3)_2CH \cdot CH = CH_2$. Hieraus entsteht durch Chamäleonlösung das *Glycol*[1]), $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, welches durch Chromsäure übergeht in *Isobuttersäure*[2]) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot COOH$, indem an der Additionsstelle der Hydroxyle die Spaltung der Kohlenstoffatome erfolgt.

3. Abbau von Säureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ zu Aminen $R \cdot NH_2$ (nach A. W. Hofmann).

Durch Behandeln der Säureamide mit **Brom und Alkali** gelingt es, diese in primäre Amine überzuführen, die um das Kohlenstoffatom der Carboxyl-

[1]) Wagner, B. *21*, 1232 (1888). [2]) Flawitzky, B. *10*, 230 (1877).

gruppe ärmer sind. Die Reaktion gelingt sehr gut bei den Säureamiden der aliphatischen Reihe bis C_5, von da an mit abnehmender Ausbeute, weil die entstehenden Amine durch Brom und Alkali in Nitrile übergehen, z. B.

$$C_7H_{15} \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2\,Br_2 = C_7H_{15}CN + 4\,HBr.$$

Die Reaktion, die auch in der aromatischen Reihe und bei Carbonsäureamiden heterocyclischer Ringsysteme gelingt, verläuft so, daß zunächst gebromte Amide entstehen, die dann unter Verlust von Kohlensäure und Bromwasserstoff das Amin bilden.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 = CH_3\,CO \cdot NH\,Br + HBr$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH\,Br + H_2O = HBr + CH_3 \cdot NH_2 + CO_2.$$

Man muß mindestens die der Gesamtgleichung

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + 4\,KOH = CH_3NH_2 + K_2CO_3 + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

entsprechende Menge Alkali anwenden und verfährt z. B. folgendermaßen: Man löst 1 Mol. Säureamid in Brom (1 Mol.), versetzt die Lösung dann bis zur Ent- bzw. Gelbfärbung mit 10%iger Kalilauge und destilliert mit überschüssiger Lauge das gebildete Amin ab (z. B. *Methylamin*)[1]). Bei den höheren Amiden läßt sich die Ausbeute zuweilen erhöhen, wenn man das Amid in einer alkalischen Lösung von Natriumhypobromit oder besser noch **Hypochlorit** auflöst und dann das Amin durch überhitzten Wasserdampf abtreibt[2]).

Der Mechanismus der Reaktion dürfte in Anlehnung an die Beckmannsche Umlagerung folgender sein[3]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \\ \quad | \\ Br \cdot N \cdot H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot C\,(ONa) \\ \quad \| \\ Br \cdot N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} Br \cdot C \cdot (ONa) \\ \quad \| \\ CH_3 \cdot N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (ONa)\,C(ONa) \\ \quad \| \\ CH_3 \cdot N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} Na_2CO_3 \\ \\ CH_3 \cdot NH_2 \end{array}$$

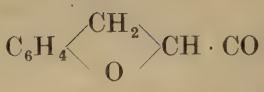
In der aromatischen Reihe, wo diese Reaktion von technischer Bedeutung sein kann, verwendet man **Chlor** anstatt Brom, weil die Ausbeuten viel besser sind und das Chlornatron viel haltbarer ist als Bromnatron.

Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalimid. Phtalimid (ein Teil) wird fein verteilt in zwei Teilen Natron und sieben Teilen Wasser unter Kühlung gelöst, dann gibt man unter Turbinieren zehn Teile einer Natriumhypochloritlösung (von 5,06 NaOCl) hinzu und erwärmt einige Minuten auf 80°. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Salzsäure und fällt mit Essigsäure die *Anthranilsäure* oder durch Kupferacetat anthranilsaures Kupfer[4]).

Ganz analog verläuft die Reaktion bei Derivaten der Phtalsäure[5]).

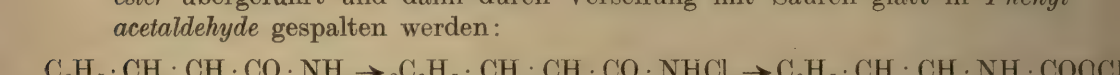
Die Reaktion versagt bei α-β-ungesättigten Säuren[6]), ferner beim Carbonamid des Cyclobutans[7]), beim Carbonamid des Cumarans[8]):

[1]) A. W. Hofmann, B. *14*, 2725 (1881); *15*, 762 (1882); *17*, 1406 u. 1920 (1884).
[2]) Hoogewerff und van Dorp, R. *6*, 378 (1887).
[3]) Hoogewerff und van Dorp, R. *15*, 107 (1896); Gräbe, B. *35*, 2747 (1902); Hantzsch, B. *35*, 3579 (1902).
[4]) Hoogewerff und van Dorp, R. *10*, 6 (1891); B. *33*, Sonderheft LXXIX, Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 55988 (1890).
[5]) Gräbe und Rostowzew, B. *34*, 2107 (1901).
[6]) A. W. Hofmann, B. *21*, 2695 (1888).
[7]) Freund und Gudemann, B. *21*, 2692 (1888).
[8]) Stoermer und König, B. *39*, 496 (1906).



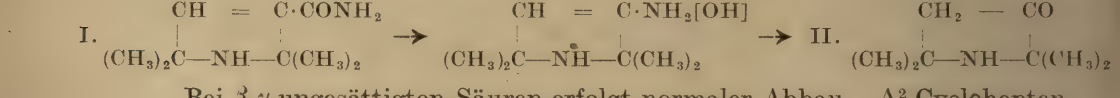
Sie gelingt dagegen glatt beim Hydroëkgonidinamid, das in *Isotropylamin* übergeht[1]) und auch bei anderen heterocyclischen Carbonamiden, z. B. bei der Tetramethyl-pyrrolidincarbonsäure, die sich zum *Amino-tetramethylpyrrolidin* abbauen läßt[2]), sowie bei der Phenylpyridin-dicarbonamidsäure, die in *Aminopyridin-phenylcarbonsäure* und weiter in *Oxyiso-chinopyridin* übergeht[3]).

Versagt die Hofmannsche Reaktion auch im allgemeinen bei α-β-ungesättigten Amiden, so gelingt sie doch, nach Weermann[4]) mit einer alkalischen Hypochloritlösung bei Gegenwart von Alkoholen, besonders Methylalkohol, auch bei solchen ungesättigten Säureamiden, wie Zimtsäureamid, Nitro- und Methoxyzimtsäureamiden, die so in *Styrylcarbaminsäureester* übergeführt und dann durch Verseifung mit Säuren glatt in *Phenylacetaldehyde* gespalten werden:



Phenylacetaldehyd, die drei Nitrophenylacetaldehyde u. a. sind so bequem darstellbar.

Liegt die α-β-Doppelbindung im Ringe, so kann die Reaktion anscheinend zuweilen eintreten, es wird die Aminogruppe dann allerdings durch Hydroxyl ersetzt. Das Amid der Tetramethyl-pyrrolincarbonsäure (I) liefert so *Ketotetramethylpyrrolidin* (II)[5]):



Bei β-γ-ungesättigten Säuren erfolgt normaler Abbau. Δ^2-Cycloheptencarbonamid geht in Δ^2-Aminocyclohepten über[6]).

4. Abbau der Säuren R · COOH zu Alkoholen R · OH.

Diese dem Hofmannschen Abbau der Säureamide entsprechende Reaktion ist bisher nur bei der elektrolytischen Oxydation von Fettsäuren beobachtet, die die Gruppe $CH_2 \cdot COOH$ enthalten.

Man erhält aus solchen Säuren Alkohole, die allerdings zuweilen weiter zu Aldehyden oxydiert werden, wenn der zu elektrolysierenden Lösung des Alkalisalzes der Säure ein anorganischer Elektrolyt, wie Natriumsulfat oder -carbonat (nicht ein Chlorid oder Nitrit), zugesetzt wird. Man erhält aus Essigsäure *Methylalkohol* und daraus *Formaldehyd* in guter Ausbeute. Aus dem sauren Kaliumsalz der Bernsteinsäure entsteht *β-Oxypropionsäure*[7])

[1]) Willstätter und Müller, B. *31*, 2601 (1898).
[2]) Pauly, A. *322*, 84 (1902).
[3]) Marckwald und Dettmer, B. *35*, 296 (1902).
[4]) Weermann, A. *401*, 1 (1913); R. *37*, 1 (1917); Rinkes, C. *1921*, I 812; R. *39*, 200 (1920). [5]) Pauly, A. *322*, 85 (1902).
[6]) Willstätter, B. *34*, 113 (1901); A. *317*, 210 (1901).
[7]) Moest, D. R. P. 138442 (1903).

5. Abbau aromatischer Oxyaldehyde zu mehrwertigen Phenolen.

Die aromatischen p- und o-Oxyaldehyde sowie -ketone werden in alkalischer Lösung durch 2—3%iges **Wasserstoffsuperoxyd** zum Teil sehr glatt zu *mehrwertigen Phenolen* oxydiert,

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + H_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HCOOH,$$

nicht dagegen zur zugehörigen Oxysäure. Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd liefern fast quantitativ *Brenzcatechin* und *Hydrochinon*, Phenanthrol-3-aldehyd-4 gibt *3,4-Dioxyphenanthren*. Ebenso verhalten sich die Halogen-, Oxy- und Nitroderivate der genannten Oxyaldehyde.

Ebenso wirken Natrium- und Bariumsuperoxyd, Carosche Säure, während alle übrigen Oxydationsmittel, wie Blei- oder Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Permanganat, Ferricyankalium usw. meist die entsprechende Oxysäure geben[1]).

6. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ bzw. $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ bzw. $R \cdot CHO$.

Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ sind durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid in *enol*-Acetate umwandelbar, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3,$$

die ihrerseits durch Oxydation mit **Ozon** oder **Permanganat** in Acetonlösung leicht zu Aldehyden und Säuren bez. Ketonen abzubauen sind. *enol*-Phenylacetaldehydacetat geht so glatt in *Benzaldehyd*, der *enol*-Camphenilanaldehyd in *Camphenilon* über,

$$C_8H_{14} : C : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_8H_{14} : CO$$

enol- Noreksantalal in *Teresantalsäure*

$$C_9H_{13} \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_9H_{13} \cdot COOH.$$

Aus der Bildung einer Säure ist auf die Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CHO$, aus der Bildung eines Ketons auf die Gruppe $R_2 : CH \cdot CHO$ zu schließen[2]).

Der Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ wird am besten dadurch bewirkt, daß man nach Volhard zunächst ein Bromatom in die α-Stellung einführt, das Brom dann durch Kochen mit Wasser oder Alkalien durch Hydroxyl ersetzt und die so entstandene α-Oxysäure direkt mit **Chromsäuregemisch** oxydiert, oder nach der unten (vgl. unter 10.) angegebenen Methode durch **Bleisuperoxyd** zum Aldehyd abbaut, der dann durch Permanganat u. a. wieder zur Säure oxydiert wird. So geht die Propionsäure in α-Brompropionsäure, diese in *Milchsäure* über, die beim Behandeln mit Chromsäure und Schwefelsäure *Essigsäure* liefert[3]).

Pinsäure wird ebenso über die *Oxypinsäure* zur *Norpinsäure* abgebaut.

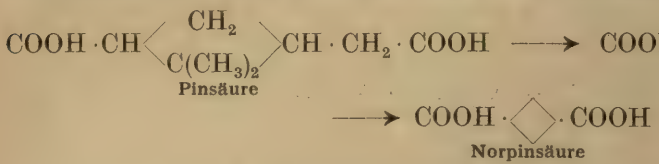
30 g getrocknete Pinsäure wird mit 34,5 g Phosphortribromid zur Reaktion gebracht, allmählich mit 50 g Brom versetzt, das Säurebromid in siedendes Wasser eingetragen und die Bromsäure mit Äther extrahiert. Diese kocht man 3 Stunden mit

---

[1]) Dakin, Am. Journ. *42*, 477 (1909); C. *1910*, I 634; Barger, Soc. *113*, 218 (1918). [2]) Semmler, B. *42*, 584, 962 (1909); B. *43*, 1890 (1910).

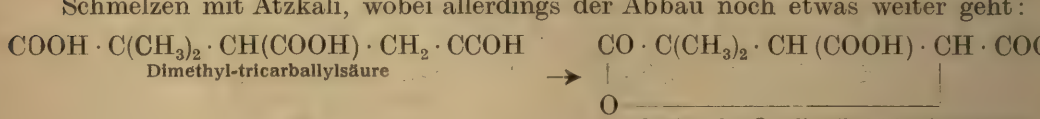
[3]) Dossios, Z. *1866*, 451.

3 Mol. krystallisiertem Barythydrat in der fünffachen Menge Wasser, fällt aus dem Filtrat das Barium mit Schwefelsäure genau aus, entfernt die Bromwasserstoffsäure durch Silbercarbonat und befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber. Nach dem Eindampfen krystallisiert die *Oxypinsäure* in einer Ausbeute von 36% der angewandten Pinsäure und kann durch Chromsäure zur *Norpinsäure* direkt oxydiert werden:



Besser wird die Oxysäure zum Norpinsäurealdehyd abgebaut (vgl. unten unter 10.) und dieser zur Säure oxydiert[1]).

In derselben Weise ist von v. Baeyer die Dimethyl-tricarballylsäure zur *as.-Dimethylbernsteinsäure* abgebaut worden[2]). Das intermediär entstehende Lacton wird durch Bleisuperoxyd nicht weiter oxydiert, wohl aber durch Schmelzen mit Ätzkali, wobei allerdings der Abbau noch etwas weiter geht:



$$\rightarrow \mathrm{COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + COOH \cdot COOH}$$

as.-Dimethylbernsteinsäure.

An Stelle der Chromsäure kann man auch **Permanganat in Acetonlösung** benutzen. Man erhält so z. B. aus α-Oxystearinsäure *Margarinsäure*, aus α-Oxypalmitinsäure *Pentadecylsäure*[3]).

Um die Fettsäuren $\mathrm{R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$ abzubauen, führt man ihre Ester zuerst in α-Bromfettsäureester über, erhitzt diese mit Diäthylanilin, wobei Acrylsäureester entstehen, oxydiert die Acrylsäuren mit Permanganat zu *Dioxyfettsäuren* (vgl. XV, 1) und baut sie dann weiter mit Chromsäure ab. Valeriansäure wird so zur *Propionsäure*, Isobutylessigsäure zur *Isobuttersäure*[4]):

$$\mathrm{(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOR}$$
$$\mathrm{\rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot COOH.}$$

Eine weitere Abbaumethode der Säuren $\mathrm{R \cdot CH_2 \cdot COOH}$ besteht darin, daß man deren Ester durch Magnesium-jodmethyl oder -brombenzol in tertiäre Alkohole verwandelt und diese dann mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert (I). Man kann auch die aus den tertiären Alkoholen hervorgehenden Alkylene (II) ebenso oxydieren[5]):

$$\mathrm{I.\ R \cdot CH_2 \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 + 3\,O = R \cdot COOH + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O}$$

$$\mathrm{II.\ R \cdot CH : C(CH_3)_2 + 3\,O = R \cdot COOH + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3}$$

Trägt das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom bereits einen Substituenten, z. B. $\mathrm{R \cdot CH(CH_3) \cdot COOH}$, dann ist das Hauptprodukt der Reaktion ein Keton:

$$\mathrm{R \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3}$$

[1]) v. Baeyer, B. *29*, 1908 (1896). [2]) v. Baeyer, B. *29*, 2782 (1896).
[3]) Levene und West, C. *1914*, I, 1070.
[4]) Crossley und Le Sueur, Soc. *75*, 161 (1899); C. 1899, I, 181, 778.
[5]) Barbier und Locquin, C. r. *156*, 1443 (1913); Bouvet, Bl. [4] *17*, 202 (1915).

Bei zweibasischen Säuren gelingt der Abbau ebenfalls an beiden endständigen Carboxylgruppen[1]). So geht Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure in *Adipin-*, *Pimelin-* und *Korksäure* über[2]).

7. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu ($R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ und) $R \cdot CO \cdot CH_3$.

Diese eigentümliche Oxydation gelingt bei der vorsichtigen Destillation der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit 2 Mol. Wasserstoffsuperoxyd (3%ig), die wegen des starken Schäumens der Flüssigkeit in großen Gefäßen vorgenommen werden muß. Die entstehenden Ketone sind als Semicarbazone isolierbar. Nebenprodukte der Reaktion sind niedere Fettsäuren und Aldehyde.

Laurinsäure gibt so *Methylnonylketon*, Caprinsäure *Methylheptylketon*, Caprylsäure *Methyl-n-amylketon*[3]), z. B.

$$C_5H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_3.$$

8. Oxydation der Methylketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ und der Ketone überhaupt.

Für die Oxydation der Ketone durch **Chromsäure** darf man als wenn auch nicht ohne Ausnahme dastehende Regel ansehen, daß das mit Wasserstoff weniger beladene Radikal zuerst angegriffen (hydroxyliert) wird und daß dann zwischen diesen und dem Carbonyl die Spaltung erfolgt. So wird Methylamylketon gespalten in *Essigsäure* und *Valeriansäure*

$$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + COOH(CH_2)_3 \cdot CH_3,$$

wie von Schorlemmer[4]) festgestellt worden ist. Sind die Radikale gleich, etwa Methylengruppen, so wird das Methylen der kürzeren Kette eher angegriffen und die Spaltung erfolgt dann im wesentlichen nach dieser Richtung hin, wenn auch die nach der anderen Seite ebenfalls beobachtet wird. So wird z. B. Äthylpropylketon in der Hauptsache oxydiert zu *Buttersäure* und *Essigsäure*: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, zum kleineren Teile zu *Propionsäure* usw. usw.[5]) Ist die eine Gruppe, die mit dem Carbonyl direkt verbunden ist, eine Methingruppe, so geht sie in CO über.

Äthylisopropylketon liefert hauptsächlich *Propionsäure* und *Aceton*.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO(CH_3)_2$$

und daneben *Isobuttersäure* und *Essigsäure*[5]). Konkurrieren aromatische Reste oder tertiäre Alkyle mit Methyl- oder Methylengruppen, so werden letztere angegriffen, Pinacolin z. B. liefert *Trimethylessigsäure* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot COOH$[6]).

Bei Anwendung anderer Oxydationsmittel und anderer Bedingungen kann indessen der Verlauf oft ein ganz anderer werden. Lävulinsäure liefert mit Chromsäure normal hauptsächlich *Essigsäure* und *Kohlensäure* (zum Teil

---

[1]) Barbier und Locquin, C. r. *156*, 1443 (1913); Bouvet, Bl. [4] 17, 202 (1915). [2]) Godchot, C. r. *171*, 797 (1920).
[3]) Dakin, C. *1908*, I, 1258 u. 1259.
[4]) Schorlemmer, A. *161*, 279 (1872).
[5]) Wagner, J. pr. *44*, 257 (1891).
[6]) Friedel und Silva, B. *6*, 146 (1873).

aus der gebildeten Malonsäure stammend), Salpetersäure hingegen erzeugt daneben auch *Bernsteinsäure*[1])

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CO_2 + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Ganz abweichend von diesen Gesetzmäßigkeiten verhalten sich die Methylketone bei der Oxydation mit **Natriumhypochlorit** oder **-bromit.** Hier wird, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfindet, das Methyl als *Chloroform* abgespalten. Der Oxydation unterliegen, wie zuerst in den Höchster Farbwerken beobachtet wurde, hauptsächlich α-β-ungesättigte Ketone, aber auch gesättigte Methylketone, wie später öfter festgestellt worden ist.

Diese häufig fast quantitativ verlaufende Oxydationsmethode wird in der Weise angestellt, daß man das Keton mit einer mit etwas Soda versetzten gesättigten Chlorkalklösung unter Umschütteln bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches erhitzt und dann die Lösung mit schwefliger Säure versetzt, wobei die Säure ausfällt. So liefert Benzalaceton *Zimtsäure*[2]),

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,NaOCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COONa + CHCl_3 + 2\,NaOH.$$

Benzalphenoxyaceton → *α-Phenoxyzimtsäure*[3])

$$C_6H_5O \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5CH : C(OC_6H_5) \cdot COOH.$$

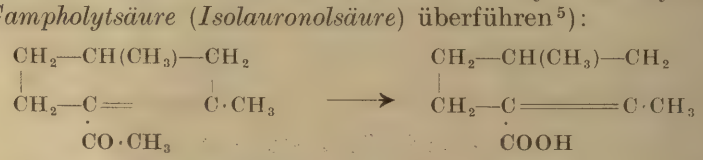
γ-Benzalmethyläthylketon → *α-Methylzimtsäure*[3])

$$C_6H_5CH : C(CH_3)CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)COOH.$$

Cinnamenylvinyl-methylketon → *Cinnamenylacrylsäure*[4])

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Manche empfindlichen Ketone dürfen nur mit einer unter 0° abgekühlten Lösung von Hypobromit kurze Zeit geschüttelt werden, wenn die Ausbeute nicht leiden soll. So läßt sich das Acetyl-trimethyl-cyclopenten in die *β-Campholytsäure* (*Isolauronolsäure*) überführen[5]):

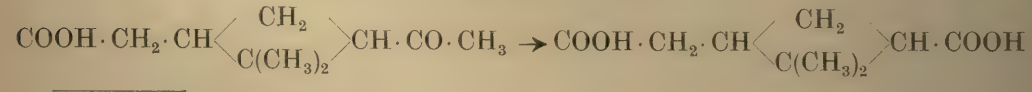


Zuweilen bleibt die Reaktion indessen aus oder ist erschwert[6]).

Daß diese Oxydation auch bei gesättigten Methylketonen stattfindet, geht aus folgendem hervor: Isogeronsäure geht durch Bromnatron leicht in *α-Dimethyladipinsäure* über[7]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH.$$

α-Pinonsäure liefert quantitativ ebenso *Pinsäure*[8])



---

[1]) Tollens, A. *206*, 257 (1881).
[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 21162 (1882); Einhorn, A. *243*, 363 (1888).
[3]) Stoermer und Wehln, B. *35*, 3549 (1902).
[4]) Diehl und Einhorn, B. *18*, 2324 (1885).
[5]) Blanc, Bl. [4] *5*, 24 (1909); C. *1909*, I, 751.
[6]) Harries und Müller, A. *296*, 301 (1897); Warunis und Lekos, B. *43*, 654 (1910). [7]) Tiemann und Schmidt, B. *31*, 883 (1898).
[8]) Baeyer, B. *29*, 25 (1896).

Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$, das niedere Homologe der Pinonsäure, geht in *Norpinsäure* $C_8H_{12}O_4$ (vgl. oben bei 4.) über[1]), Pinakolin in *Trimethylessigsäure*[2]), Acetylpseudocumol in *Durylsäure*[3]).

Umgekehrt darf man aus dem Auftreten von Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff nicht immer auf die Gruppe $CH_3 \cdot CO$ schließen, so liefert z. B. Thujon (Tanaceton) Bromoform, ohne diese Gruppe zu enthalten. Die Ketogruppe ist offenbar erst aus der Isopropylgruppe gebildet. Ähnlich verhält sich Menthon, die Terpenylsäure, das Pinolglycol u. a.[4]).

Manche Methylketone lassen sich durch **Schmelzen mit Kali** im Silbertiegel gut zu Säuren oxydieren, so geht β-Acetylindol in *β-Indolcarbonsäure* über, ebenso wie die homologen β-Alkylindole[5]).

9. Abbau der Zuckerarten durch Oxydation.

Ein glatter Abbau der Zuckerarten zu einheitlichen kohlenstoffärmeren Verbindungen läßt sich nur auf dem in der folgenden Untergruppe 10 geschilderten Wege über die Aldonsäuren erreichen, doch sind eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen, die die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Monosaccharide behandeln. Der direkte Abbau des Traubenzuckers zu *Arabinose* (neben Formaldehyd und verschiedenen andern Produkten) scheint nur durch **elektrolytische Oxydation** an einer Bleianode zu gelingen[6]). **Alkalische Kupferlösung** sowie **Quecksilberoxyd** oder **Luftsauerstoff und Alkali** erzeugen neben Oxydationsprodukten von gleicher Kohlenstoffzahl (Osonen (?), α-Oxymethylpentonsäuren, Hexonsäuren) aus Glucose, Mannose und Fructose *l-Threonsäure* und *d-Erythronsäure*, *d-* und *l-Glycerinsäure*, *Glycolsäure*, *Ameisensäure* und *Kohlensäure*[7]). **Wasserstoffsuperoxyd und Alkali** bildet dagegen nur *Ameisensäure* (hauptsächlich) neben kleineren Mengen von *α-Oxymethylpentonsäuren*, *Glycolsäure* und *Kohlensäure*[8]), nach den älteren Beobachtungen von Buchner, Meisenheimer und Schade[9]) auch noch *Erythronsäure* in größerer Menge (oder wahrscheinlicher ein Säuregemisch gleicher Zusammensetzung) und *Aldonsäuren* von gleicher Kohlenstoffzahl, vielleicht auch *Furfurol*.

Mit **Wasserstoffsuperoxyd** und Spuren von **Eisensalzen** entstehen aus Glucose, Fructose und Galactose wechselnde Mengen von *Kohlensäure*, *Ameisensäure* und *Oxalsäure*[8]).

10. Abbau der α-Oxy- und α-Aminosäuren zu Aldehyden bzw. Ketonen, der α-Aminosäuren zu Alkoholen und Nitrilen.

$$R \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow R \cdot CHO; \quad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} C(OH) \cdot COOH \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} CO$$

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2OH; \quad R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow R \cdot CN$$

[1]) Wagner, B. *29*, 882 (1896). [2]) Böeseken, R. *29*, 85 (1910).
[3]) Mills, Soc. *101*, 2191 (1912).
[4]) Semmler, B. *25*, 3343 (1892); Wallach, A. *275*, 178 (1893), A. *277*, 120 (1893).
[5]) Oddo und Sessa, G. *41*, I. 234; C. *1911*, I. 1853.
[6]) W. Löb, Bio. Z. *17*, 132, 343 (1909).
[7]) Nef, A. *357*, 259 (1908); Anderson, Am. *42*, 401 (1905).
[8]) Spoehr, Am. *43*, 227 (1910).
[9]) Buchner, Meisenheimer und Schade, B. *39*, 1217 (1906); Meisenheimer, B. *41*, 1009 (1908).

α-Oxysäuren werden gut durch Behandeln mit **Braunstein** in wäßriger Lösung oder besser durch **Bleisuperoxyd und Eisessig** zu Aldehyden abgebaut; so liefert nach der ersten Methode Äpfelsäure *Acetaldehyd*, indem intermediär wohl eine *Aldehydsäure* entsteht[1]).

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3CHO.$$

Dioxykorksäure kann man nach der zweiten Methode in den *Adipindialdehyd* überführen.

Man erhitzt 10 g Dioxysäure mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25%iger Phosphorsäure (zur Verhinderung der Abscheidung schwer löslicher, nicht mehr angreifbarer Bleisalze) 4 Stunden am Rückflußkühler und erhält danach beim Durchleiten von Wasserdämpfen den aus dem genannten Aldehyd durch Kondensation entstehenden *Cyclopentenaldehyd* in öligen Tropfen, der als Semicarbazon isolierbar ist[2]).

$$COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_4 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow CHO \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO$$ (Adipindialdehyd).

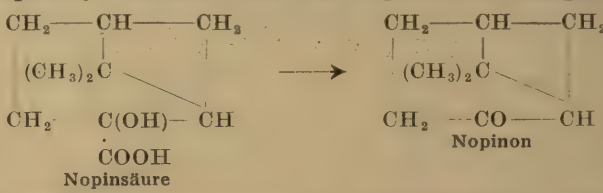
Analog liefert Dioxysebacinsäure *Korksäuredialdehyd*[3])

$$COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_6 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow CHO \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO.$$

Auch einbasische α-Oxysäuren liefern beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Aldehyde in sehr guter Ausbeute: α-Oxyisovaleriansäure so den *Isobutyraldehyd*[4]).

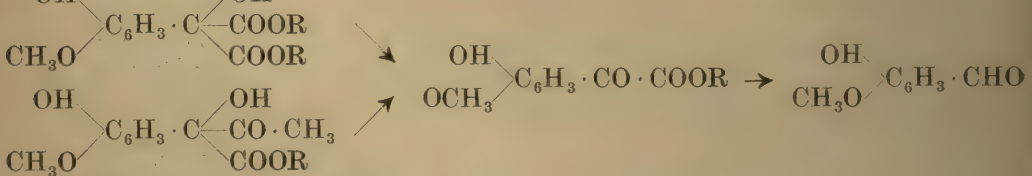
In ganz derselben Weise wird die zweibasische α-Oxypinsäure zur *Norpinaldehydsäure* abgebaut, die als Semicarbazon identifizierbar ist[5]). (Vgl. oben unter 4.)

Die α-Oxysäuren mit tertiärem Kohlenstoffatom wurden naturgemäß in Ketone übergeführt. Man übergießt z. B. 2 g Nopinsäure mit wenig Wasser, setzt 8 g Bleisuperoxyd zu und führt das *Nopinon* im Dampfstrom über[6]).



Die α-Oxysuberancarbonsäure hat Willstätter[7]) nach genau der gleichen Methode in *Suberon* übergeführt.

Gewisse Phenylglycolsäuren, die in α-Stellung noch Gruppen wie COOR, $CO \cdot CH_3$ oder $CO \cdot C_6H_5$ tragen, verwandeln sich bei der Oxydation mit **Kupferacetat** oder **Kupferchlorid** quantitativ in *Benzoylameisensäuren*, die durch Kohlendioxydabspaltung (mit tertiären Basen) in Aldehyde übergehen[8]):



[1]) Liebig, A. *113*, 15 (1860); Baeyer, B. *29*, 1909 (1896).
[2]) Baeyer und H. v. Liebig, B. *31*, 2106 (1898).
[3]) Baeyer, B. *30*, 1962 (1897).
[4]) Baeyer und H. v. Liebig, B. *31*, 2106 (1898).
[5]) Baeyer, B. *29*, 1909 (1906). [6]) Baeyer und Villiger, B. *29*, 1927 (1896).
[7]) Willstätter, B. *31*, 2507 (1898). [8]) Guyot und Gry, C. r. *149*, 928 (1909).

Bei der ungesättigten Dioxymaleïnsäure führt eine ganz andere Methode zum Ziel. Behandelt man diese Säure mit **Ferrisulfat,** so erhält man quantitativ den *Halbaldehyd der Mesoxalsäure*, der übrigens auch direkt aus Weinsäure durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart eines Ferrosalzes entsteht[1]):

$$COOH \cdot C(OH) : C(OH) \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CO \cdot CHO$$

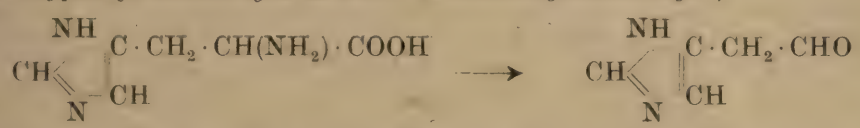
Die α-Oxyverbindungen der höheren Fettsäuren werden schon durch bloßes Erhitzen auf 270—275° mit 35—50% Ausbeute zu *Aldehyden* abgebaut. α-Oxymargarinsäure $C_{16}H_{32}OH \cdot COOH$ liefert *Palmitinaldehyd* $C_{15}H_{31} \cdot CHO$, α-Oxypalmitinsäure $C_{15}H_{30}OH \cdot COOH$ ebenso Pentadecylaldehyd $C_{14}H_{29} \cdot CHO$ usf.[2]).

α-Aminosäuren lassen sich entweder bei der Destillation mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder auch durch **Bleisuperoxyd** zu Aldehyden abbauen. Leucin geht so in *Isovaleraldehyd* bzw. *Isovaleriansäure* über[3])

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + O = R \cdot CHO + NH_3 + CO_2.$$

Die zweibasische Glutaminsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ geht ebenso mit guter Ausbeute (47%) in *Bernsteinsäure* über. Asparaginsäure liefert aber neben wenig *Malonsäure* hauptsächlich Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure[4]). Auch Wasserstoffsuperoxyd in Verbindung mit Ferrosulfat ist anwendbar[5]).

Die α-Aminosäuren lassen sich ferner sehr gut durch **unterchlorigsaures Natron** zu den nächst niederen Aldehyden abbauen; man erwärmt mit etwa $^4/_{10}$ n. Hypochloritlösung und erhält z. B. aus 5 g Leucin 2,5 g *Isovaleraldehyd*. α-Aminovaleriansäure liefert quantitativ *Isobutyraldehyd*, Glutaminsäure ebenso den *Halbaldehyd der Bernsteinsäure* $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Tyrosin *p-Oxyphenyl-acetaldehyd*, Histidin *β-Imidazolylacetaldehyd*[6]).



Der gleiche Abbau der α-Aminosäuren gelingt auch beim Kochen der wäßrigen Lösungen mit **Alloxan, Isatin** oder **Chinon** mit ziemlich guter Ausbeute. Auch gewisse primäre Amine gehen so in Aldehyde über, so Benzylamin in Benzaldehyd[7]).

Beim Abbau von α-Aminosäuren durch **Hefe** entstehen im wesentlichen die den Aldehyden entsprechenden *Alkohole* neben geringeren Mengen von deren Säuren, so liefert Tyrosin 60—80% *Tyrosol*, Leucin *Isoamylalkohol*[8]):

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$
$$(OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH).$$

Der Abbau der α-Aminosäuren zu Nitrilen

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow R \cdot CN + 4\,H + CO_2$$

[1]) Fenton und Ryffel, P. Ch. S. *18*, 54 (1902).
[2]) Rondel Le Sueur, Soc. *87*, 1888 (1905); C. *1906* I, 652.
[3]) Dakin, C. *1908*, I, 1164. [4]) Dakin, C. *1909*, I, 1387.
[5]) Neuberg, Bio. Z. *20*, 531 (1909).
[6]) Langheld, B. *42*, 392, 2360 (1909); v. Braun und Kruber, B. *45*, 394 (1912).
[7]) W. Traube, B. *44*, 3145 (1911).
[8]) F. Ehrlich, B. *40*, 1027 (1907), *44*, 139 (1911).

gelingt durch gewisse besondere Oxydationsmittel wie **Natrium-p-toluolsulfochloramid** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \begin{matrix} -ONa \\ =NCl \end{matrix}$. Alanin geht in guter Ausbeute in *Acetonitril* über, Leucin in *Isobutylcyanid* usf.[1]).

Darstellung von Natrium-Toluolsulfochloramid. *Man löst Toluolsulfamid in Chlorkalklösung und fügt Essigsäure hinzu, wonach das bei 83° schmelzende Toluolsulfodichloramid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ durch Chloroform ausgeschüttelt wird. Dies geht beim Auflösen in 10%iger Natronlauge in das selbst in alkalischer Lösung recht beständige Toluolsulfochloramidnatrium über, das durch starke Lauge zum Auskrystallisieren gebracht werden kann*[2]).

Mit demselben Oxydationsmittel geht die Glutaminsäure mit sehr guter Ausbeute in *β-Aldehydo-propionsäure* über[1]).

Um die einbasischen Polyoxysäuren (Pentonsäuren, Hexonsäuren) zu kohlenstoffärmeren Zuckern abzubauen, sind verschiedene Methoden anwendbar.

Nachdem Cross, Bevan und Smith[3]) nachgewiesen, daß Hexosen nach der Methode von Fenton (vgl. IX, 5) durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisen Oxydationsprodukte gäben, aus denen Osazone (und Furfurol) zu gewinnen seien, ohne diese aber als Pentosen identifiziert zu haben, zeigte zuerst Ruff[4]), daß Hexonsäuren sich (in Form der Calciumsalze) durch **Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von basischem Ferriacetat** (Pharm. germ. III) zu *Pentosen* abbauen ließen. Weniger gut ist Brom und Bleicarbonat verwendbar.

Abbau von Gluconsäure zu Arabinose. Man löst z. B. 500 g gluconsaures Calcium in 1½ l Wasser und behandelt diese Lösung bei 35° mit käuflichem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (1½ Atome Sauerstoff) und 100 ccm bas. Ferriacetatlösung. Nach 6 Stunden filtriert man vom Ferrihydrat ab und dampft im Vakuum zum Sirup ein. Dieser wird mit 2 l Alkohol tüchtig durchgeknetet, bis der Rückstand bröcklig wird, dann noch mit 1 kg Bleischrot und 1 l Alkohol von 90% 12 Stunden stark geschüttelt, um die letzten Reste von *Arabinose* zu lösen. Alle Auszüge werden vereinigt, mit Tierkohle erhitzt und auf ¼ l eingeengt. Beim Impfen liefert diese Lösung sofort 75—85 g ziemlich reine Arabinose. Ausbeute 30% rohe, 25% ganz reine *d-Arabinose*[5]).

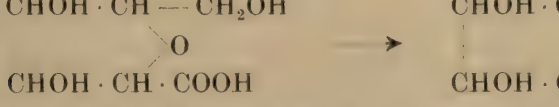
Ebenso liefert d-Arabonsäure *d-Erythrose*[6]), l-Arabonsäure *l-Erythrose*[7]), d-Galactonsäure *d-Lyxose*, die hierbei zum ersten Male krystallisiert erhalten wurde[8]). l-Gulonsäure → *l-Xylose*[9]). Lactobionsäure geht in *Galactoarabinose* über, womit bewiesen ist, daß die darin vorhandene Gruppierung CHOH · CHO der Traubenzuckerhälfte der Milchzuckermolekel angehört[10]). Um die Isosaccharinsäure zum *Pentantriolon* abzubauen, einem *Ketonalkohol*,

$$CH_2OH \cdot C(OH)\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

muß das Bleisalz verwandt werden[11]). Um die Chitarsäure in *d-Arabinose* umzuwandeln, genügt nach Neuberg[12]) nicht das milde wirkende Ferri-

[1]) Dakin, C. *1916*, I, 1142, *1917*, II, 799.
[2]) Chattaway, C. *1904*, II, 435, Soc. *87*, 145 (1905); C. *1905*, I, 1010. Vgl. auch Bougault, C. *1919*, I, 281.
[3]) Cross, Bevan und Smith, P. Ch. S. *194*, 115 (1897/98).
[4]) Ruff, B. *31*, 1573 (1898).
[5]) Verarbeitung der Rückstände B. *32*, 553 (1899), Verbesserung B. *35*, 2360 Anm.
[6]) Ruff, B. *32*, 3674 (1899). [7]) Ruff, B. *34*, 1365 (1901).
[8]) Ruff und Ollendorf, B. *33*, 1798 (1900).
[9]) E. Fischer und Ruff, B. *33*, 2143 (1900).
[10]) Ruff und Ollendorf, B. *33*, 1807 (1900).
[11]) Ruff, B. *35*, 2368 (1902). [12]) Neuberg, B. *35*, 4016 (1902).

acetat, sondern nur das nach der Methode von Fenton (vgl. IV, 5, S. 20) energischer wirkende Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd von 30%:



Auch zweibasische Säuren können nach demselben Verfahren abgebaut werden. Schleimsäure geht in Form ihres Halbamids bei Gegenwart von Ferriacetat, Ferrosulfat und Essigsäure durch H_2O_2 in *Lyxuronsäureamid* über, das aus dem genannten Halbamid auch durch Bromlauge entsteht[1]):

$$COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CONH_2 \rightarrow CHO \cdot (CHOH)_3 \cdot CONH_2$$

Eine weitere interessante Methode ist etwas später hinzugekommen[2]). Mercurisalze von α-Oxysäuren zerfallen bei mehrstündigem Kochen so, daß Mercurosalze der Säuren entstehen, freie Säure sich bildet und eine Oxydation zu dem *Aldehyd* stattfindet, der aus der α Oxysäure hervorgehen kann:

$$2\begin{matrix} CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \\ | \quad\quad Hg'' \\ CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \end{matrix} = 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot COOHg' + CH_3 \cdot CHO + CO_2 + CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$$

Diese Reaktion kann man für die präparative Darstellung der *Arabinose* aus Gluconsäure benutzen. Das dabei sich bildende Mercurogluconat zerfällt allmählich wieder in Mercurigluconat und Quecksilber.

Abbau der Gluconsäure zu Arabinose nach Guerbet. Man fällt aus 100 g Calciumgluconat den Kalk genau mit Oxalsäure aus, filtriert und erwärmt gelinde mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd, filtriert wieder und kocht die Lösung 4 Stunden rückfließend. Man filtriert wieder, fällt im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, entfernt Sulfid und Schwefelwasserstoff, letzteren durch Kochen, und neutralisiert die gebildete Gluconsäure durch kohlensauren Kalk. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft zum Sirup; man verreibt diesen mit 200 ccm 95%igen Alkohols, bis die Masse pulvrig wird, und behandelt sie längere Zeit mit Alkohol von 90%. Die alkoholischen Auszüge dampft man auf 100 ccm ein, wonach die *Arabinose* auskrystallisiert. Durch siedenden absoluten Alkohol entzieht man der Mutterlauge weitere Mengen *Arabinose*, zusammen 16–18 g. Das Calciumgluconat liefert weitere 6 g *Arabinose*[2]).

Durch **elektrolytische Oxydation** an einer Platinanode kann man die Aldonsäuren der Mono- und Disaccharide in kohlenstoffärmere Zucker verwandeln. d-Galactonsäure liefert *d-Lyxose*, Erythronsäure *Glycerinaldehyd*, Glycerinsäure *Glycolaldehyd* usf.[3]).

Die Amide der Polyoxysäuren lassen sich in alkalischer Lösung durch **Natriumhypochlorit** zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zuckerarten abbauen, wobei die Gruppe $H \cdot CO \cdot NH_2$ in Form von CO : NH abgespalten wird. d Gluconsäureamid (aus Gluconsäurelacton und Ammoniak) gibt *d-Arabinose*, d-Galactonsäureamid *d-Lyxose*, l-Mannonsäureamid *l-Arabinose* usf.[4]).

Stärker wirkende Oxydationsmittel können α-Oxysäuren unter Umständen zu um ein C-atom ärmeren Carbonsäuren abbauen. So geht das

[1]) Bergmann, B. *54*, 1362 (1921); vgl. Fußnote 4.
[2]) Guerbet, C. r. *146*, 132 (1908).
[3]) Neuberg, Scott und Lachmann, Bio. Z. *24*, 152 (1910).
[4]) Weermann, R. *37*, 16 (1917).

Chlorid des Carnitins (γ-Chlortrimethylamino-α-Oxy-buttersäure) durch **Calciumpermanganat** in *Homobetain* über[1]):

$$Cl \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow Cl \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

11. Abbau der Ketosäuren R · CO · COOH zu R · COOH und der α-Diketone zu Säuren.

Der Abbau der α-Ketosäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäuren erfolgt in sehr glatter Weise durch Erwärmen mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder durch Oxydation mit **Bleisuperoxyd und Essigsäure** oder **Schwefelsäure.**

Brenztraubensäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt liefert quantitativ *Essigsäure*, Benzoylameisensäure ebenso *Benzoësäure*, Thienylglyoxylsäure $C_4H_3S \cdot CO \cdot COOH$ desgleichen *Thiophencarbonsäure*[2]) $C_4H_3S \cdot COOH$, Phenylbrenztraubensäure ebenso glatt Phenylessigsäure[3]), β-Naphtochinon in essigsaurer Lösung *o-Carboxyzimtsäure*, Stearoxylsäure quantitativ *Azelainsäure* und *Pelargonsäure*, aber Trimethyl-brenztraubensäure wird nicht völlig zu *Trimethylessigsäure* oxydiert und s. Trimethylphenyl-glyoxylsäure gibt neben s. *Trimethylbenzoësäure* auch eine *o-Phtalsäure*[4]).

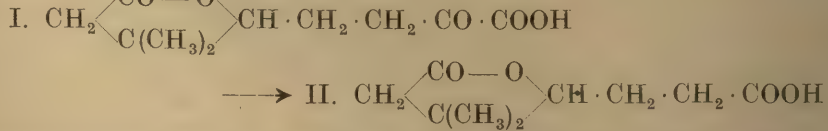
Ketoisocamphoronsäure geht leicht in *Dimethyltricarballylsäure* über, wenn man ihre Lösung mit Bleisuperoxyd und so viel Essigsäure, daß sich kein Bleisalz ausscheidet, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Man fällt dann das Blei mit Schwefelsäure, verdampft die Essigsäure und destilliert das Produkt im Vakuum[5]).

$$\underset{\text{Ketoisocamphoronsäure}}{COOH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Dimethyl-tricarballylsäure}}{COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

Genau so läßt sich die Pinoylameisensäure in *Pinsäure* (Formel s. o. unter 6) überführen[6]).

Die Homoterpenoyl-ameisensäure I dagegen geht glatt nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure in *Homoterpenylsäure* II über[7]).

Oxydation der Homoterpenoyl-ameisensäure zu Homoterpenylsäure. Man löst 5 g der Säure in 200 g Wasser, gibt 25 ccm einer 25%igen Schwefelsäure hinzu und trägt auf siedendem Wasserbade 25 g Bleisuperoxyd allmählich ein. Nach einer halben Stunde saugt man ab und extrahiert das Filtrat.



o-Nitrophenyl-brenztraubensäure I wird durch die verschiedenen Oxydationsmittel in verschiedener Weise abgebaut. Behandelt man sie in alkalischer Lösung (bis zur Entfärbung der roten Lösung) mit Wasserstoffsuperoxyd, so liefert sie 92% *o-Nitrophenylessigsäure* II

$$\text{I. } NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + H_2O_2 = \text{II. } NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

[1]) Engeland, B. *42*, 2461 (1909).
[2]) Holleman, R. *23*, 169 (1904), C. *1904*, II, 194.
[3]) Mauthner, A. *370*, 368 (1909).
[4]) Böeseken, R. *30*, 142 (1911); C. *1911*, II, 15.
[5]) Baeyer, B. *29*, 2792 (1896). [6]) Baeyer, B. *29*, 1916 (1896).
[7]) Baeyer, B. *29*, 1919 (1896).

Behandelt man sie mit Kaliumbichromat (3 Atome Sauerstoff) und Schwefelsäure, so ist das Hauptprodukt *o-Nitrophenylessigsäure*, daneben bilden sich 25% *o-Nitrobenzaldehyd*; beide sind durch Wasserdampfdestillation trennbar. Eine 2%ige Permanganatlösung (= 2 Atome Sauerstoff) oxydiert in saurer wie alkalischer Lösung zu einem Gemisch von o-*Nitrobenzoësäure* und weniger o-*Nitrobenzaldehyd* (33%). Mit 3 Atomen Sauerstoff entstehen 90% der Säure. Alkalische Bromlösung (4 Atome Brom) liefert mit guter Ausbeute o-*Nitrobenzalbromid*[1]) $C_6H_4(NO_2) \cdot CHBr_2$.

Auch durch **Hypobromit** läßt sich die Gruppe $R \cdot CO \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ abbauen[2]).

α-Diketone werden durch **Wasserstoffsuperoxyd** ebenfalls sehr glatt zu Säuren abgebaut. Benzil liefert quantitativ *Benzoësäure*, Campherchinon *Camphersäureanhydrid*, Phenanthrenchinon *Diphensäure*[3]), Diacetyl ebenso *Essigsäure*[4]).

12. Sprengung der Doppel- und Acetylenbindungen in offenen Ketten.

(Sprengung bei ringförmigen Verbindungen s. Gr. XVI, 14 B.)

Die oxydative Spaltung der einfachsten ungesättigsten Verbindung, des Äthylens, gelingt bei langsamer Verbrennung und genügend hoher Temperatur[5]), wobei teilweise *Formaldehyd* entsteht. Für praktische Zwecke muß die Temperatur zwischen 530 und 580° liegen und müssen Mischungen von Äthylen (etwa 20 Vol.%) und **Sauerstoff** (etwa 7%) mit indifferenten Gasen wie Stickstoff oder Methan verwendet werden, wobei die Ausbeute an Formaldehyd sehr stark steigt. Die Oxydation geht in elektrisch geheizten Röhren vor sich[6]).

Ein Abbau ungesättigter Verbindungen, besonders Säuren, ist häufig durch **schmelzendes Kali- oder Natronhydrat** bewirkt worden, wobei man früher annahm, daß die Spaltung stets an der Stelle der Doppelbindung einträte. Es scheint jedoch diese Spaltung ganz allgemein immer zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom stattzufinden, gleichgültig, wo sich die ungesättigte Stelle in der Molekel befindet. Man kann also aus den Produkten der Kalischmelze keinen Schluß mehr auf die Lage der Doppelbindung ziehen, da häufig Wanderungen der Doppelbindungen eintreten.

So zerfällt die Ölsäure bei der Kalischmelze sehr glatt in *Palmitinsäure* und *Essigsäure*

$$C_{17}H_{33} \cdot COOH + H_2O + O = C_{15}H_{31} \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH$$

während sich aus der Methode der Spaltung durch Hydroxyladdition (vgl. XV, 1, S. 79) die Konstitution der Ölsäure zu

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

ergibt[7]). Die leicht zugängliche Undecylensäure $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ zerfällt bei der Kalischmelze so leicht in *Essigsäure* und *Normalnonylsäure*

[1]) Reissert, B. *30*, 1041 (1897). [2]) Windaus, B. *42*, 3771 (1909).
[3]) Holleman, R. *23*, 169 (1904), C. *1904*, II, 194.
[4]) Böeseken, R. *30*, 142 (1911).
[5]) Bone und Wheeler, Soc. *85*, 1637 (1904).
[6]) Willstätter und Bommer, A. *422*, 36 (1921).
[7]) Edmed, Soc. *73*, 627 (1898).

$CH_3(CH_2)_7 \cdot COOH$, daß sich diese Methode zur Darstellung letzterer Säure eignet[1]). Beide Crotonsäuren liefern bei der Schmelze 2 Mol. *Essigsäure*, Tiglin- und Angelicasäure geben beide *Essigsäure* und *Propionsäure*[2])

$$CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot COOH + CH_2(CH_3) \cdot COOH.$$

Bei milder wirkenden Mitteln, wie **Permanganat** usw., stellt sich das Resultat der Oxydationswirkung häufig so dar, daß einfach Sauerstoff an die Bruchstücke addiert wird und Aldehyde, Säuren oder Ketone hervorgehen. Die Zimtsäure und ihre Derivate liefert so z. B. in Sodalösung mit kalter Permanganatlösung *Benzaldehyd*, ebenso die α-Bromzimtsäure[3]), nicht dagegen die β-Bromzimtsäure, wie vorauszusehen[4]). o-Nitrozimtsäure liefert den o-*Nitrobenzaldehyd*, was als Darstellungsweise benutzt wurde.

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrozimtsäure. Man löst 50 g Säure bei Gegenwart von Soda in 2½ l Wasser, überschichtet mit 1 l Benzol, kühlt durch Eintragen von Eis und oxydiert unter gutem Umschütteln mit Permanganat, indem man 1225 ccm einer 6%igen Lösung allmählich zufließen läßt. Dann versetzt man mit schwefliger Säure und gewinnt aus der Benzollösung den Aldehyd in einer Ausbeute von 50—75%[5]).

Dinitrostilben-disulfosäure läßt sich quantitativ in *Nitrobenzaldehyd-sulfosäure* verwandeln, wenn man ihr Natriumsalz in der 25fachen Menge Wasser löst und bei 10° mit einer 5%igen Permanganatlösung (8,75 g $KMnO_4$) oxydiert. Man filtriert und fällt die Aldehydsäure[6]).

$$C_6H_3^{(4)}(NO_2)^{(2)}(SO_3H)^{(1)} \cdot CH : CH^{(1)} \cdot C_6H_3^{(4)} \cdot (NO_2)^{(2)} \cdot (SO_3H) \rightarrow C_6H_3^{(4)} \cdot (NO_2)^{(2)} \cdot (SO_3H)^{(1)} \cdot (CHO).$$

Die Spaltung der Doppelbindung läßt sich in derselben Weise auch durch **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat** bewirken[7]).

Für die Oxydation der Gruppe $CH : CH \cdot CH_3$ im Isoeugenol, Isosafrol usw. sind, um zum Vanillin, Piperonal u. a. zu gelangen, die verschiedensten Oxydationsmittel von der Technik vorgeschlagen, Ozon, Superoxyde, Einwirkung von Permanganat auf die Acetylverbindung des Isoeugenols, elektrolytische Oxydation, Quecksilberoxyd usw.[8]). Die Spaltung der Gruppen $CH : CH \cdot CH_3$ und $CH_2 \cdot CH : CH_2$ gelingt nach Harries und Haarmann[9]) besonders gut durch **Ozon,** aber nur, wenn es in sehr verdünnter Form (1%ig) angewendet wird. Die entstehenden *Ozonide* (vgl. weiter unten) lassen sich aber nicht in befriedigender Weise durch Kochen mit Wasser oder Eisessig, wie sonst, zerlegen, sondern nur, wenn sie in ätherischer Lösung durch Zinkstaub und Eisessig reduziert werden. Nach Semmler und Bartelt[10]) dagegen läßt sich diese Spaltung auch ohne solche besonderen Vorsichtsmaßregeln durchführen.

[1]) Krafft, B. *15*, 1691 (1882). [2]) Chiozza, A. *86*, 262 (1853).
[3]) Erlenmeyer, B. *23*, 3130 (1890).
[4]) Liebermann und Scholz, B. *25*, 950 (1892).
[5]) Einhorn, B. *17*, 119 (1884). [6]) Green und Wahl, B. *30*, 3101 (1897).
[7]) Neuberg und Tomminaga, Bio. Z. *67*, 71 (1914).
[8]) Otto und Verley, D. R. P. 97628 (1898) (Ozon); Verley Bl. [3], *25*, 48 (1901) (Ozon); Böhringer und Söhne, D. R. P. 65937 (1892), 86789 (1896) (Bichromat und Schwefelsäure); Haarmann und Reimer, D. R. P. 57568 (Permanganat), v. Heyden Nachf., D. R. P. 92007 (1897) (elektrolyt. Oxydation); Spurge, D. R. P. 192565 (1907) (Ozon bei Gegenwart von Bisulfit) usw.
[9]) Harries und Haarmann, B. *48*, 32 (1915).
[10]) Semmler und Bartelt, B. *41*, 2751 (1908).

Aus Safrol erhält man *Homopiperonylaldehyd*[1]) (I), aus Isoeugenol *Vanillin* (II), aus Eugenol *Homovanillinaldehyd* (III)[2])

I. $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \rightarrow CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$
II. $(CH_3O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CHO$
III. $(CH_3O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \rightarrow (CH_3O)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$

Die Oxydation der Propenylgruppe zu CHO gestaltet sich in gewissen Fällen sehr günstig mittels **Äthylnitrit und Salzsäure**; so läßt sich Asaron $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ und Isoapiol $(CH_3O)_2(CH_2O_2) \cdot C_6H \cdot CH : CH \cdot CH_3$ mit ziemlich guter Ausbeute in *Asarylaldehyd* und *Apiolaldehyd* überführen[3]).

Bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung des Oxydationsmittels entstehen Säuren; man verwendet **Permanganat, Chromsäuregemisch** oder **Salpetersäure.** Oxyzimtsäuren können so zu Benzoësäuren abgebaut werden, ohne verbrannt zu werden. Die Nitrooxyzimtsäure $C_6H_3 \cdot (\overset{(4)}{N}O_2)(\overset{(3)}{O}H) \cdot \overset{(1)}{C}H : CH \cdot COOH$ kann aber nur durch Permanganat oder Salpetersäure in die zugehörige *Nitrooxybenzoësäure* verwandelt werden, während die isomere Säure $C_6H_3(\overset{(6)}{N}O_2) \cdot (\overset{(3)}{O}H) \cdot \overset{(1)}{C}H : CH \cdot COOH$ durch Chromsäure oxydierbar ist[4]).

Um bei der 1,4-Hydrocinnamyliden-malonsäure die Spaltung an der Stelle der Doppelbindung bewirken zu können, muß man den Ester der Säure verwenden. Man löst ihn (11 g) in absolutem Alkohol (400 ccm) und oxydiert ihn bei 15—17° mit 300 ccm einer 5%igen Permanganatlösung unter Rühren. Nach dem Einengen, Ansäuren und Extrahieren mit Äther erhält man als wesentliche Spaltungsstücke *Phenylessigsäure* und *Malonsäure.*

$$\underset{\text{Hydrocinnamyliden-malonsäure}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH)_2} \rightarrow \underset{\text{Phenylessigsäure}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH} + \underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(COOH)_2} + CO_2$$

Oxydiert man die isomere 3,4-Hydrocinnamyliden-malonsäure I in Sodalösung mit Permanganat, so erhält man hauptsächlich *Hydrozimtsäure* II neben *Oxalsäure*[5]):

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH)_2 \rightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + (COOH)_2 + CO_2$$

Die Methode ist danach für Konstitutionsbestimmungen sehr gut brauchbar.

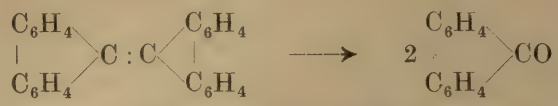
In seltnen Fällen kann durch **Hypochlorit** eine Spaltung erfolgen, so z. B. beim Cuminal-propylmethylketon, wobei *Cuminol* entsteht[6]):

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$

Die zwei ringförmige Komplexe verbindenden Doppelbindungen lassen sich zuweilen ganz außerordentlich leicht sprengen, wobei Ketoverbindungen entstehen. Der rote Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthylen läßt sich nicht nur durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Chromsäure usw., zu *Fluorenon* oxydieren[7]), sondern schon leicht durch den Luftsauerstoff, wenn man ihn

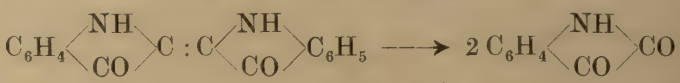
[1]) Semmler und Bartelt, B. *41*, 2751 (1908).
[2]) Harries und Haarmann, B. *48*, 32 (1915).
[3]) Fabinyi und Széki, B. *50*, 1338 (1917).
[4]) Luff, B. *22*, 291 (1889). [5]) Riiber, B. *37*, 3123 (1904).
[6]) Warunis und Lekos, B. *43*, 654 (1910).
[7]) Gräbe, B. *25*, 3146 (1892).

in alkoholischer oder ätherischer Lösung der Luft aussetzt, nicht dagegen in Benzol- oder Chloroformlösung[1]):



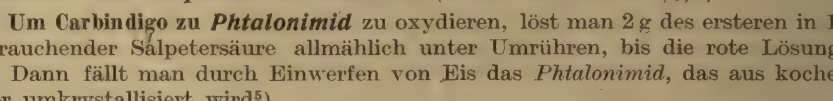
Die Oxydation des Indigos zum *Isatin* gelingt mittels **Salpetersäure.**

Darstellung von Isatin aus Indigo. Man verteilt 100 g fein zerriebenen Indigo in 300 ccm kochenden Wassers, setzt auf einmal 70 g Salpetersäure (1,35) zu, läßt 2 Minuten kochen und dann nach Zusatz von 2 l kochenden Wassers 5 Minuten weitersieden. Der abfiltrierte Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht und die vereinigten Lösungen bis zum Auskrystallisieren des *Isatins* eingeengt. Ausbeute 25%[2]).

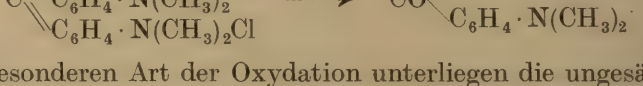


Ähnlich wird Tetrabromindigo durch konz. Salpetersäure in Eisessig mit 60% Ausbeute zu *Dibromisatin* oxydiert[3]). Weit besser soll die Oxydation von Indigo gelingen, wenn man die Oxydation mit einem Gemisch von **Chromsäure und Salpetersäure** ausführt (Ausbeute 85—90%)[4]).

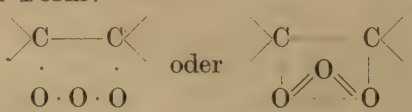
Um Carbindigo zu *Phtalonimid* zu oxydieren, löst man 2 g des ersteren in 10 ccm roter rauchender Salpetersäure allmählich unter Umrühren, bis die rote Lösung gelb wird. Dann fällt man durch Einwerfen von Eis das *Phtalonimid*, das aus kochendem Wasser umkrystallisiert wird[5]).



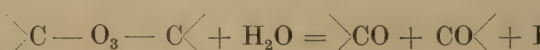
Zu dieser Oxydation unter Bildung von Ketoverbindungen mag auch noch die gewisser Farbstoffe der Triphenylmethanreihe gerechnet werden. Fuchsin und Krystallviolett spalten sich mit Natronlauge und **Wasserstoffsuperoxyd** bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt unter Bildung von *Diamidobenzophenonen*[6]):



Einer besonderen Art der Oxydation unterliegen die ungesättigten Verbindungen bei der Einwirkung von **Ozon,** die zum Schluß angeführt sein möge. Läßt man Ozon auf ungesättigte Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone und Säuren) einwirken, so entsteht ein Ozonid etwa folgender Form:



das beim Erwärmen mit Wasser eine glatte Spaltung in folgendem Sinne erleidet:



---

[1]) Hantzsch und Glover, B. *39*, 4156 (1906). [2]) Forrer, B. *17*, 976 (1884).
[3]) Grandmougin, B. *42*, 4408 (1909). [4]) Diez & Co., D.R.P. 229815 (1911).
[5]) Gabriel und Colman, B. *33*, 998 (1900). [6]) Georgievics, B. *38*, 884 (1905).

Hierbei entstehen Aldehyde oder Ketone, deren Identifizierung einen sichern Schluß auf die Konstitution der ozonisierten Verbindung ergibt. Das Verfahren, das von Harries und seinen Schülern[1]) ausgearbeitet ist, hat außer für diesen Zweck auch präparative Bedeutung.

Isocrotonsäure-ozonid gibt mit Wasser *Acetaldehyd* und *Glyoxylsäure*:

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot CHO + CHO \cdot COOH + H_2O_2.$$
$$O_3$$

Methylheptenon-ozonid, das wie auch andere Ozonide noch ein Sauerstoffatom mehr enthält, liefert *Acetonsuperoxyd* und *Lävulinaldehyd*:

$$(CH_3)_2C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CO_2 + CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Ölsäure- und Elaidinsäure-ozonid geben *Nonylaldehyd* (bez. *Pelargonsäure*) und *Azelainsäure*:

$$\underset{\text{Ölsäureozonid}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Nonylaldehyd}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO} + \underset{\text{Azelainsäure}}{COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH}$$
$$O_3$$

Darstellung und Spaltung des Ölsäureozonids. Die in Chloroform gelöste Ölsäure (je 1 g auf 20 ccm) wird unter Kühlung der Wirkung des ozonisierten Sauerstoffes ausgesetzt, im Vakuum von Chloroform befreit und der Rückstand mit der vierfachen Menge Wasser eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das sich abscheidende Öl wird in Äther gelöst und mit Bicarbonatlösung geschüttelt, welche *Azelainsäure* ganz und ihren Halbaldehyd teilweise löst. Die getrocknete ätherische Lösung wird fraktioniert und gibt bei 17 mm Druck zwischen 80 und 105° *Nonylaldehyd* und zwischen 120 und 150° *Pelargonsäure*, der Rückstand besteht zum großen Teil aus dem Halbaldehyd der Azelainsäure. Die Bicarbonatlösung gibt beim Ansäuern *Azelainsäure* und deren Halbaldehyd, die durch kochendes Wasser getrennt werden, welches nur die zweibasische Säure löst. Vgl. übrigens oben die Spaltung der Ozonide der Propenylverbindungen (S. 128).

Auch technische Bedeutung dürften die Ozonide und ihre Spaltungen gewinnen, insofern als höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus aliphatischen Erdölen, Braunkohlenteer, Schiefer- und Torfteer nach der Ozonisierung und Spaltung hochmolekulare Fettsäuren, wie *Myristin-*, *Palmitin-* und *Stearinsäure* liefern, die auf Seifen verarbeitet werden. Man kann zweckmäßig auch die Erdöle direkt mit Ozon und Alkali behandeln, wobei sofort die Säuren entstehen, da die Aldehyde weiteroxydiert werden[2]).

Auch Acetylenbindungen lassen sich durch Oxydationsmittel sprengen. Die gegebenen Oxydationsmittel scheinen **rauchende Salpetersäure, Kaliumpermanganat** und **Ozon** zu sein.

Tetrolsäure $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot COOH$ wird in alkalischer Lösung durch Permanganat in *Essigsäure* und *Oxalsäure* gespalten, Undecolsäure $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ gibt mit rauchender Salpetersäure glatt *Azelainsäure* $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, Dehydroundecylensäure $CH \equiv C \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$, ebenso *Sebacinsäure* $COOH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$[3]). Auch die Stearolsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ liefert mit Salpetersäure die zu erwartenden Spaltsäuren *Pelargonsäure* $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ und *Azelainsäure*[4]).

[1]) B. *36*, 1933, 2996, 3658 (1903), B. *37*, 612, 839, 842, 3431 (1900), B. *38*, 1195, 1630 (1905), A. *343*, 311 (1905), B. *41*, 3098 (1908). Ölsäureozonid Harries und Thieme, A. *343*, 357 (1905); Harries und Türk, B. *39*, 3732 (1906).

[2]) Harries, Koetschau und Fonrobert, Ch. Z. *1917*, 117; Harries, B. *52*, 65 (1919); D.R.P. 324663 (1920). [3]) Krafft, B. *11*, 1414 (1878).

[4]) Overbeck, A. *140*, 49 (1866), Limpach, A. *190*, 294 (1877).

Die Oxydation der beiden isomeren Acetylenglykole $CH_3 \cdot CHOH \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CH_3$ führt bei Anwendung von 1%iger Permanganatlösung zu *Milchsäure*[1]).

Die Ozonide von Stearolsäure und Phenylpropiolsäure geben bei der Zersetzung mit Wasser glatt die zugehörigen Spaltungsstücke, einerseits *Azelain-* und *Pelargonsäure*, andererseits *Oxalsäure* und *Benzoësäure*[2]).

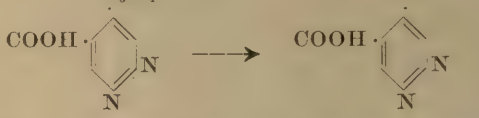
13. Oxydation von Phenyl- oder ähnlichen Gruppen zu COOH.

Häufig ist es für Konstitutionsbestimmungen oder andere Zwecke von Wichtigkeit, Phenylgruppen bis zum Carboxyl abzuoxydieren, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, zu Verbindungen bekannter Konstitution zu gelangen. Das Diphenyl selbst setzt seiner Oxydation zu *Benzoësäure* erheblichen Widerstand entgegen; weder Salpetersäure noch Chromsäuregemisch greifen es an. Löst man es aber in Eisessig und behandelt es mit **Chromtrioxyd,** so geht es in Benzoësäure über, die Substitutionsprodukte in die entsprechend substituierten Benzoësäuren[3]). So liefert Bromdiphenyl *p-Brombenzoësäure*, wodurch die Konstitution des ersteren festgestellt ist. Sind beide Benzolkerne substituiert, so können verschiedene Benzoësäuren entstehen (Nitrobromdiphenyl liefert neben *p-Brombenzoësäure* noch *p-Nitrobenzoësäure*), wenn nicht durch die Art des einen Substituenten etwa die Resistenz des einen Phenylrestes so geschwächt wird, daß dieser unter allen Umständen verbrannt wird. Solche Gruppen sind die Amino- und die Hydroxylgruppe. Man macht hiervon Gebrauch, wenn es sich darum handelt, die Muttersubstanzen phenylierter Abkömmlinge zu erhalten, denn die Carboxylgruppe ist in vielen Fällen leicht durch Wasserstoff zu ersetzen, wenn sie nicht, wie bei vielen N-Phenylverbindungen, schon von selbst abfällt.

Behandelt man Nitroaminodiphenyl mit Chromsäure und Eisessig, so entsteht daher nur *Nitrobenzoësäure*[4]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Die 4-Oxyphenyl-pyridazin-5-carbonsäure geht durch **Permanganat** sehr glatt in *Pyridazin-4,5-dicarbonsäure* über[5]):



Bei den Phenylpyridinen kommt es auf die Art der Verwendung des Oxydationsmittels an, ob der Benzolkern oder der Pyridinkern erhalten bleibt. Oxydiert man Phenyl- (oder auch Benzyl-)pyridin in saurer Lösung, und zwar durch **Permanganat,** so ist der Pyridinkern stabil, und es entsteht eine *Pyridincarbonsäure*, in alkalischer Lösung wird dieser angegriffen, und man erhält *Benzoësäure*[6]). Da die Phenylpyridine u. a. meist durch Chromsäuregemisch oxydiert wurden, so erklärt sich dadurch die bislang meist be-

[1]) Dupont, C. r. *149*, 1381 (1909). [2]) Harries, B. *40*, 4907 (1907).
[3]) Schultz, A. *174*, 201ff. (1874). [4]) Schultz, A. *174*, 222 (1874).
[5]) Stoermer und Gaus, B. *45*, 3112 (1912).
[6]) Tschitschibabin, B. *37*, 1373 (1904).

obachtete Bildung von *Pyridincarbonsäuren*. So erhielten z. B. Skraup und Cobenzl[1]) aus α-Phenylpyridin nur *α-Picolinsäure*.

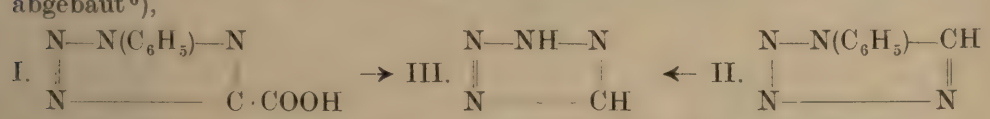
Bezgl. der Erklärung für die Wirkung des alkalischen oder sauren Mediums vgl. Vorländer[2]).

Die Oxydation von am Stickstoff haftenden Phenylgruppen gelingt in saurer wie alkalischer Lösung durch Permanganat. Dabei wird oft die Beobachtung gemacht, daß nicht die zu erwartende Carbonsäure, sondern unter Kohlensäureverlust sofort die Muttersubstanz selbst entsteht. 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol liefert in saurer Lösung mit Permanganat sofort *3-Methylpyrrodiazol*[3]):

In der Pyrazolgruppe ist ebenfalls beobachtet worden, daß N-Phenyl vor dem Methyl aboxydiert wird[4]).

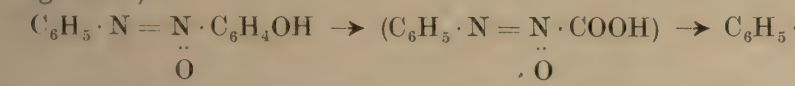
Ebenso geht die N-Phenylosotriazolcarbonsäure, allerdings gut erst nach Amidierung des Benzolkernes, durch Permanganat in alkalischer oder salpetersaurer Lösung in die *Osotriazolcarbonsäure* über[5]):

Auch die Phenyltetrazolcarbonsäure (I) wird in Form ihrer Amidoverbindung leicht (unter doppeltem Kohlensäureverlust) zum *Tetrazol* (III) abgebaut[6]),



und genau so das dem ersteren Phenyltetrazol I isomere Phenyltetrazol II[7]), durch Permanganat in alkalischer (I) oder saurer Lösung (II).

Oxyazoxybenzole werden ebenso durch Permanganat zu *Isodiazotaten* abgebaut[8]):



Auch die am Stickstoff haftenden Methylgruppen können übrigens in analoger Weise auf oxydativem Wege durch Carboxyl bzw. Wasserstoff ersetzt werden. Vgl. Oxyd. Gr. III, 6, S. 19.

14. Ringspaltungen durch Oxydation.

A. Oxydation von Benzolringen.

Der Benzolring setzt dem oxydativen Abbau einen außerordentlichen Widerstand entgegen, und zwar tritt bei energischer Oxydation eine völlige

[1]) Skraup und Cobenzl, M. 4, 477 (1883). [2]) Vorländer, B. *34*, 1637 (1901).
[3]) Andreocci, B. *25*, 227 (1892). [4]) Knorr, A. *279*, 222 (1894).
[5]) v. Pechmann und Baltzer, A. *262*, 314 (1891).
[6]) Bladin, B. *25*, 1411 (1892). Formeln: Bamberger, B. *26*, 2392 (1893).
[7]) Freund und Paradies, B. *34*, 3122 (1901).
[8]) Bamberger, B. *33*, 1957 (1900).

Zertrümmerung der Molekel ein, so daß meist die einzelnen Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure usw. oder Bruchstücke von vorher nicht bestimmbarer Länge erhalten werden. Bei dem Fehlen von ausgebildeten Methoden, welche es gestatten, Spaltungsstücke von bestimmter Form zu erhalten, sollen hier nur einige derjenigen Abbaumethoden erwähnt werden, nach denen Benzolringe in kondensierten Ringsystemen bis zu Carboxylgruppen aboxydiert werden können.

Benzol selbst läßt sich durch elektrolytische Oxydation an einer Bleianode der Hauptsache nach zu *Benzochinon* oxydieren, das dann weiterhin zu *Maleinsäure* abgebaut wird[1]).

In dem einfachsten Fall der Kondensation von Benzolringen, beim Naphtalin, sind bereits eine sehr große Zahl von Methoden bekannt geworden, um den einen Ring fortzuoxydieren und zur *Phtalsäure* zu gelangen. Bei den älteren Methoden lassen aber oft die Ausbeuten zu wünschen übrig. Zuerst hat man Naphtalin durch **Chromsäure** und **Schwefelsäure** in *Phtalsäure* übergeführt[2]), dann den einen Benzolkern durch Addition von Halogenatomen weniger widerstandsfähig gemacht und das Naphtalintetrachlorid der Oxydation unterworfen. Bei dieser von Marignac[3]) stammenden Methode erhielt Häussermann[4]) bei Anwendung der fünf- bis sechsfachen Menge **Salpetersäure** (1,35) 30% Ausbeute an *Phtalsäure*. Bei der Verwendung von Salpetersäure (1,15) und reinem Naphtalin bekamen Beilstein und Kurbatow[5]) im geschlossenen Rohr 40% Ausbeute an Säure. Auch Bleisuperoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure lassen sich verwenden[6]). Erheblich besser sind die Ausbeuten mit **Chromsäure in Eisessig** oder **Natriumbichromat und konz. Schwefelsäure**[7]) oder mit **Kaliumpermanganat** oder **Manganat**, wobei neben der *Phtalsäure* auch *Phtalonsäure* $C_6H_4\langle^{CO\cdot COOH}_{COOH}$ gebildet werden kann. Man erhitzt hier Naphtalin entweder mit dem Oxydationsmittel in wäßriger Suspension am Rückflußkühler oder unter Druck und erhält aus 10 T. Naphtalin 2,5 T. davon zurück und 10 T. eines Gemisches von *Phtal-* und *Phtalonsäure*, welch letztere natürlich weiter oxydierbar ist. Eine wesentlich bessere Ausbeute an Phtalonsäure erhält man, wenn man, um die Reaktion zu mäßigen, Kaliumhydroxyd zur Permanganatlösung hinzusetzt[8]).

Durch Wahl der geeigneten Mengenverhältnisse gelingt es, das Naphtalin durch Permanganat nur bis zur *Phtalonsäure* abzubauen und diese als Hauptprodukt zu erhalten[9]).

Auch Naphtochinone sind durch Permanganat leicht zu Phtalsäuren aufspaltbar: 1,6-Dimethyl-α-naphtochinon liefert so *Methyl-o-phtalsäure*[10]).

Reichliche Mengen von *Phtalsäure* erhält man durch Erhitzen von Naphtalin mit **hochkonzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Mercurisulfat**

---

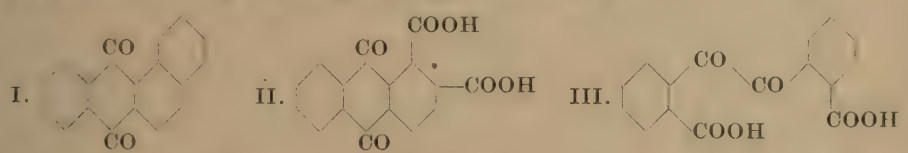
[1]) Kempf, J. pr. *83*, 329 (1911).
[2]) Laurent, A. *19*, 38 (1836), *41*, 108 (1842).
[3]) Marignac, A. *42*, 215 (1842). [4]) Häussermann, J. *1877*, 763 u. 1158.
[5]) Beilstein und Kurbatow, A. *202*, 215 (1880).
[6]) Lossen, A. *144*, 71 (1867). [7]) Heller, B. *45*, 674 (1912).
[8]) Tscherniac, D. R. P. 79693 (1894), 86914 (1895), B. *30*, 3108 (1897), *31*, 139 (1898); Ullmann und Uzbachian, B. *36*, 1805 (1903).
[9]) Tscherniac, vgl. Gräbe und Trümpy, B. *31*, 369 (1898).
[10]) Weißgerber und Kruber, B. *52*, 351 (1919).

als Katalysator auf 250—300° nach den Beobachtungen Sappers[1]) in der Bad. Anilin- und Sodafabrik. Mit der entweichenden schwefligen Säure und Kohlensäure geht die Phtalsäure über. Ebenso lassen sich Naphtole, Naphtylamine, Phenanthren und Anthracen zu Phtalsäure abbauen.

Zahlreiche Naphtalinderivate werden durch **Schmelzen mit Kali** oder durch **Erhitzen mit Lauge unter Druck** bei Gegenwart von Metalloxyden, wie Eisen- oder Kupferoxyd oder Braunstein in *Phtalsäure* übergeführt, so besonders die Naphtole, aber auch Naphtylamine, Naphtalinsulfosäuren usw[2]).

Auch die Kohlenwasserstoffe selbst werden unter höheren Drucken mittels Luft in Gegenwart von Alkali aufgespalten und oxydiert. Naphtalin liefert so bei 260° *Phtalsäure*, Anthracen neben *Anthrachinon* ebenfalls Phtalsäure und *2,3-Naphtalindicarbonsäure*[3]).

Tritt die Amidogruppe in den einen Benzolkern ein, so wird dieser, wie beim Abbau der Phenylgruppe (s. o.), fortoxydiert, während die Nitrogruppe die Stabilität des Ringes erhöht. α-Nitronaphtalin gibt bei der Oxydation mit Permanganat oder besser Chromsäure und Eisessig *Nitrophtalsäure*[4]), α-Amidonaphtalin dagegen nur *Phtalsäure*, nicht *Amidophtalsäure*[5]); Tetrachlornaphtalin liefert wiederum *Tetrachlorphtalsäure* und auch andere „negative" Gruppen erhöhen die Stabilität des Benzolkernes. So geht 1,2-Benzanthrachinon I (Naphtanthrachinon) bei Gegenwart von viel verdünnter Schwefelsäure durch Permanganat in der Hitze zu 75% oder ebenso durch heiße verdünnte Salpetersäure in *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure* II über[6]), während in alkalischer Lösung *Diphtalylsäure* III entsteht[7]).



Im Phenanthren kann der mittelständige Benzolkern besonders bei Verwendung von **Chromsäuregemisch** aboxydiert werden, wobei *Diphensäure* gebildet wird:

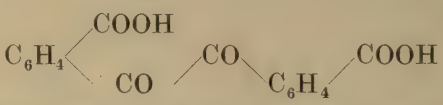
Noch besser ist der Erfolg, wenn man Phenanthrenchinon anwendet, das durch dasselbe Mittel oder auch durch Wasserstoffsuperoxyd (vgl. XVI, 8) weiter oxydiert wird[8]).

Im Chrysen kann sowohl einer wie zwei Benzolkerne durch Oxydation abgebaut werden, wenn man von dem leicht erhältlichen Chrysochinon (Gr. XII, 1) ausgeht. Verschmilzt man letzteres (10 Teile) mit **Bleisuperoxyd**

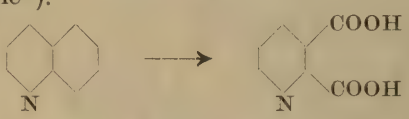
[1]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 91202 (1897).
[2]) Basler Chem. Fabrik, D. R. P. 138790, 139956, 140999 (1903).
[3]) Schrader, C. *1921*, I, 537.
[4]) Beilstein und Kurbatow, A. *202*, 217 (1880).
[5]) Reverdin und Nölting, Genf 1880, Constitution de la Naphtaline, Mülhausen 1888. [6]) Scholl und Schwinger, B. *44*, 2992 (1911).
[7]) Gräbe und Peter, A. *340*, 257 (1905).
[8]) Fittig und Ostermayer, A. *166*, 367 (1873); Gräbe und Aubin, A. *247*, 203 (1888).

(14 Teile) **und Ätzkali** (35—40 Teile, 8—11 Teile Wasser) und erhitzt auf 230°, so lassen sich aus der Lösung der Schmelze beim Ansäuern 96% der Theorie an *Chrysensäure* gewinnen:

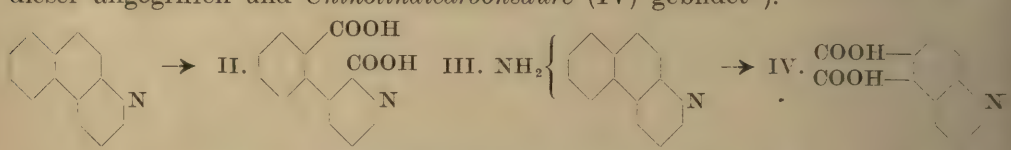
Kocht man das Chrysochinon aber mit sehr verdünnter **Permanganatlösung** 7—8 Stunden, so erhält man aus dem Filtrat beim Ansäuern *Diphtalylsäure*[1])



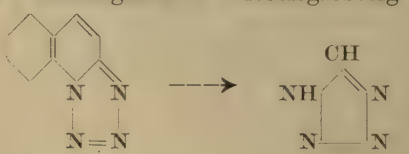
Ist der Benzolkern mit einem heterocyclischen Ring kondensiert, so läßt er sich besonders in alkalischer Lösung durch Permanganat aboxydieren. Chinolin wird so in *Chinolinsäure* übergeführt, ebenso wie die im Benzolkern substituierten Chinoline[2]).



γ-Methylchinolin (Lepidin) liefert *Pyridintricarbonsäure*[3]). Ganz dementsprechend wird Isochinolin in die *Pyridin-3-4-dicarbonsäure (Cinchomeronsäure)* übergeführt[4]); wird aber die Lösung durch Salzsäure neutral gehalten, so entsteht *Phtalimid*[5]). β-Naphtochinolin I geht bei der Oxydation mit Permanganat in *Phenylpyridin-dicarbonsäure* II über[6]), amidiert man aber den entfernteren Benzolkern (III), so wird bei nachfolgender Oxydation nur dieser angegriffen und *Chinolindicarbonsäure* (IV) gebildet[7]).

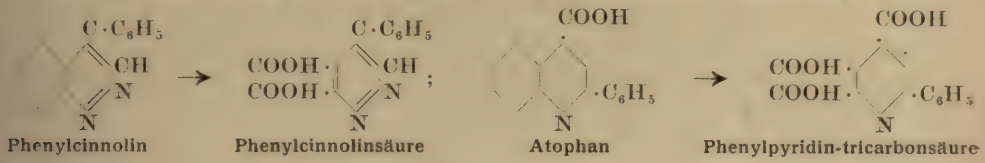


Die Beständigkeit stickstoffhaltiger Ringsysteme zeigt sich z. B. auch darin, daß im Naphtetrazol der Naphtalinring durch Oxydation entfernt werden kann, so daß der Tetrazolring erhalten bleibt. Der Abbau vollzieht sich quantitativ durch **Permanganat** in **Eisessiglösung**[8])



[1]) Gräbe und Hönigsberger, A. *311*, 269 u. 264 (1900).
[2]) Hoogewerff und van Dorp, B. *12*, 747 (1879); Camps. Ar. *240*, 352 (1902); Skraup, M. *2*, 157 (1881); v. Miller, B. *24*, 1900 (1891).
[3]) Hoogewerff und van Dorp, B. *13*, 1640 (1880).
[4]) Hoogewerff und van Dorp, R. *4*, 287 (1885).
[5]) Goldschmiedt, M. *9*, 676 (1888).
[6]) Skraup und Cobenzl, M. *4*, 436 (1883).
[7]) Hepner, M. *27*, 1045 (1906). [8]) Marckwald und Meyer, B. *33*, 1893 (1900).

In mit Benzolkernen kondensierten stickstoffhaltigen Systemen wird sogar der Benzolkern vor gleichzeitig als Substituenten vorhandenen Phenylgruppen oxydiert. So geht 4-Phenyl- (bzw. Anisyl)-cinnolin durch Permanganat in *4-Phenyl* (bzw. *Anisyl*)-*5,6-cinnolinsäure* über[1]), und ebenso Atophan (2-Phenylchinolin-4-carbonsäure) in *Phenylpyridin-tricarbonsäure*[2]):



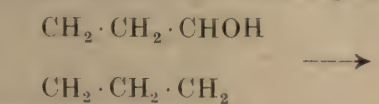
B. Aufspaltung alicyclischer Ringe.

Für die Oxydation der zahlreichen gesättigten und ungesättigten alicyclischen Verbindungen können hier nur einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten angegeben werden, die zum Teil schon in der Gruppe XV (Addition von Hydroxylen an Doppelbindungen) und in der Gruppe XVI, 6 mitgeteilt bzw. gestreift worden sind.

Zunächst gilt die Regel, daß die wasserstoffärmsten Gruppen zuerst vom Oxydationsmittel angegriffen werden, sowie, daß, falls bereits ein Sauerstoffatom in der gesättigten Molekel vorhanden ist, hier die Oxydation weiter einsetzt. Ist der Ring an irgendeiner Stelle ungesättigt, so findet dort Addition von Hydroxylen und zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen dann die Spaltung statt. Bei gesättigten Ketonen wird meist der Ring zwischen dem Carbonyl und dem benachbarten wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom, zuweilen unter bestimmten Bedingungen auch an der anderen Seite aufgerissen, bei ungesättigten Ketonen (α-,β-ungesättigten) tritt die Sprengung nach vorhergegangener Hydroxyladdition entweder an dieser Stelle oder zwischen der Carbonylgruppe und dem benachbarten hydroxylierten Kohlenstoffatom ein. Zuweilen treten, besonders bei den polycyclischen Terpenen, Komplikationen ein, die Abweichungen veranlassen können. Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

Das gesättigte Cyclohexan, das sich im Petroläther (78—82°) des hannöverschen, galizischen und kaukasischen Petroleums findet, wird nur verhältnismäßig schwer angegriffen, erst bei langer Einwirkung konzentrierter **Salpetersäure** geht es in *Adipinsäure* über[3]).

Viel leichter verläuft die Oxydation bei dem jetzt käuflichen Cyclohexanol, woraus die Adipinsäure bequem dargestellt werden kann. Entweder oxydiert man mit heißer reiner Salpetersäure und erhält aus 300 g Cyclohexanol 295 g *Adipinsäure*[4]) oder mit **Permanganat**[5]).



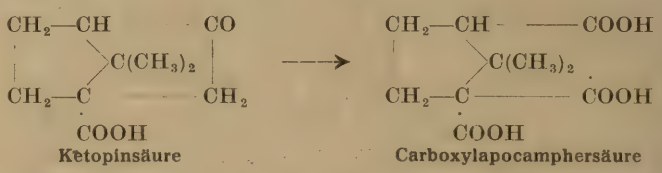
Darstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanol. 60 g Cyclohexanol gibt man zu 1 l Wasser, in dem 120 g Krystallsoda gelöst sind, und dazu unter öfterem Umschütteln

[1]) Stoermer und Fincke, B. *42*, 3115 (1909); Stoermer und Gaus, B. *45*, 3109 (1912). [2]) Boehm und Bournot, B. *48*, 1570 (1915).
[3]) Aschan, B. *32*, 1771 (1899).
[4]) Bouveault und Locquin, Bl. [4] *3*, 437 (1908).
[5]) Mannich und Hâncu, B. *41*, 575 (1908).

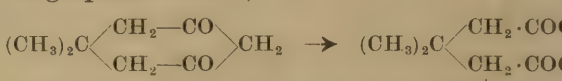
270 g Permanganat in 5 l Wasser. Nach 3 Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 500 ccm eingedampft und die Säure mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt.

Ebenso leicht erfolgt die Oxydation des einfach ungesättigten Cyclohexens, ebenso wie die des an der Doppelbildung gebromten Cyclohexens durch Permanganat zu *Adipinsäure*[1]), während die Oxydation des p-Methylcyclohexanols oder -hexanons zu der entsprechenden *β-Methyladipinsäure* führt, und zwar sehr glatt durch konzentrierte **Salpetersäure,** der 25% Wasser hinzugefügt werden[2]).

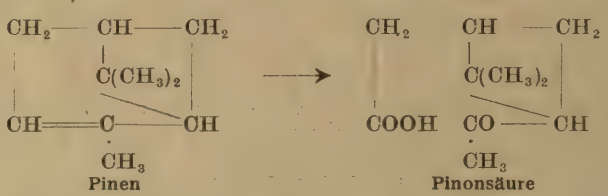
Auch Campher und die analog gebaute Ketopinsäure werden am glattesten durch Salpetersäure zu *Camphersäure* bzw. *Carboxylapocampher-säure* oxydiert[3]):



Dimethyl-dihydroresorcin geht am besten durch Oxydation mit **Natriumhypochlorit** in *ββ-Dimethylglutarsäure* über, wobei das eine Kohlenstoffatom als Chloroform abgespalten wird[4]):



Bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe usw. ist nicht immer die Isolierung der Hydroxyladditionsprodukte, sondern meist die der Spaltungsprodukte angestrebt worden. Behandelt man Pinen, das in Wasser sehr fein verteilt ist, unter Eiskühlung mit **Permanganatlösung,** so läßt sich als erstes Oxydationsprodukt die *Pinonsäure* gewinnen, der folgende Konstitution zukommt[5]):

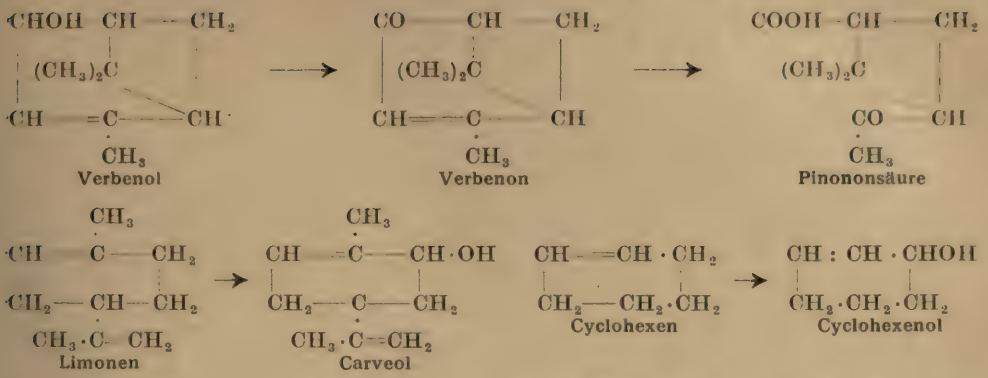


Über die Oxydation des Pinens durch Mercuriacetat vgl. Gr. XV, 2.

In gewissen Fällen tritt merkwürdigerweise die Oxydation an dem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom ein, und zwar durch den **Luftsauerstoff.** So liefert das Pinen bei monatelanger Lufteinwirkung bei Gegenwart von Wasser neben *Verbenol* reichlich *Verbenon*[6]), Limonen ebenso *Carveol*[7]), und Cyclohexen analog bei Gegenwart von **Osmium** als Katalysator *Δ²-Cyclohexenol-1*[8]). Bei weiterem Abbau geht dann Verbenon durch Permanganat in *Pinononsäure* über:

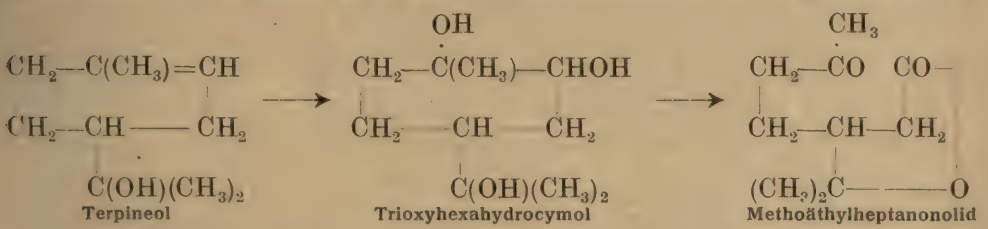
---

[1]) Zelinsky und Gorsky, B. *44*, 2314 (1911).
[2]) Sabatier und Mailhe, C. *1914*, I, 1992.
[3]) Bredt und May, Ch. Z. *34*, 65 (1910).
[4]) Komppa, B. *32*, 1423 (1899), Ann. Acad. Scient. Fenn. Serie A, I, 4, 13 (1909).
[5]) Baeyer, B. *29*, 22 (1896); vgl. Tiemann und Semmler, B. *28*, 1344 (1895).
[6]) Blumann und Zeitschel, B. *46*, 1178 (1913).
[7]) Blumann und Zeitschel, B. *47*, 2623 (1914).
[8]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2953 (1913).

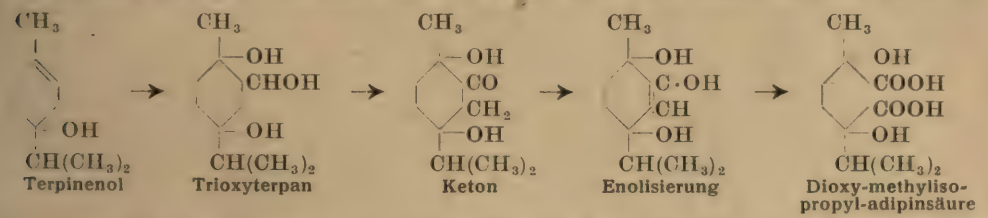


Auch andere Oxydationsmittel wie **Chromsäure** können ähnliche Wirkungen hervorbringen[1]).

Bei der Oxydation des ungesättigten Alkohols Terpineol durch Permanganat läßt sich das primäre Oxydationsprodukt, das *Trioxy-hexahydrocymol* isolieren, das dann zum *Methoäthyl-heptanonolid* weiter abgebaut wird[2]).



Bei solchen ungesättigten Alkoholen findet aber nicht immer zwischen den am meisten mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffen die Ringsprengung statt, sondern unter Umständen auch daneben. Die Ursache kann darin bestehen, daß eine CHOH-Gruppe zuerst ein Keton liefert, das dann in der alkalischen Lösung enolisiert wird, wonach normale Ringsprengung eintritt.

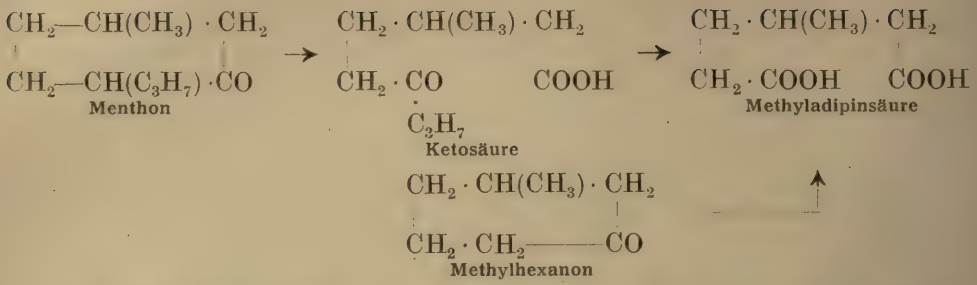


Diese Auslegung läßt sich nach Wallach[3]) auch auf ähnliche Vorgänge übertragen und erklärt, warum Permanganat ein Ringsystem manchmal an anderer Stelle aufsprengt als Chromsäure.

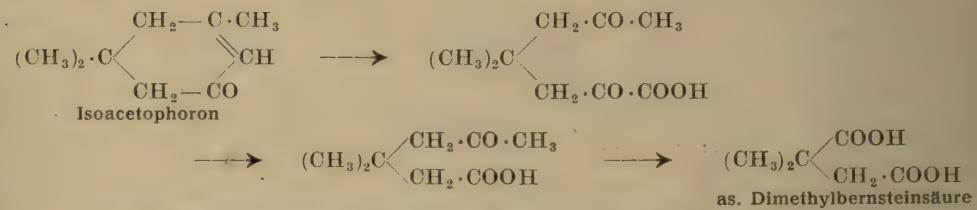
Das gesättigte Keton Menthon geht durch Oxydation mit **Chromsäure** zuerst in eine *Ketosäure*, dann diese durch alkalisches **Permanganat** in *β-Methyl-adipinsäure* über[4]), eine Säure, die auch durch Oxydation des Methylcyclohexanons entsteht[5]):

---

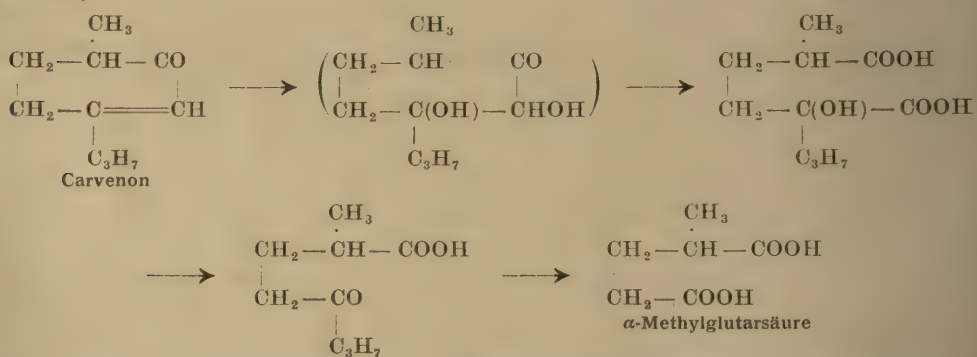
[1]) Vgl. Semmler und Jacubowicz, B. *47*, 1143 (1914).
[2]) Wallach, A. *275*, 150 (1893); Tiemann und Schmidt, B. *28*, 1781 (1895).
[3]) Wallach, A. *362*, 263, 270 (1908).
[4]) Manasse und Rupe, B. *27*, 1818 (1894); Beckmann und Mehrländer, A. *289*, 378 (1896). [5]) Wallach, A. *289*, 338, 344 (1896).



Das α-β-ungesättigte Isoacetophoron wird durch verdünnte kalte Permanganatlösung an der Stelle der Doppelbindung hydroxyliert und aufgespalten und dann stufenweise bis zur *as. Dimethylbernsteinsäure* abgebaut [1]:



Bei dem α-β-ungesättigten Carvenon findet dagegen die Aufsprengung zwischen dem einen hydroxylierten Kohlenstoffatom und dem Carbonyl statt [2]:



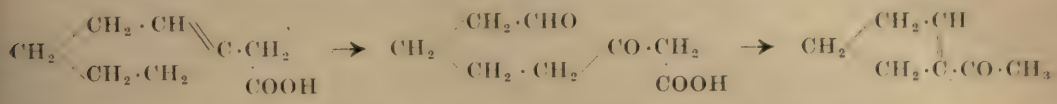
Beim Vorhandensein von zwei Doppelbindungen werden keineswegs beide gleich leicht angegriffen, so z. B. beim β-Phellandren [3]), bei dem die semicyclische Bindung zuerst der Einwirkung verfällt.

Dihydro-p-xylol liefert mit Permanganat als wesentliches Produkt, wenn auch nur in geringer Menge, *Acetonylaceton* [4]):

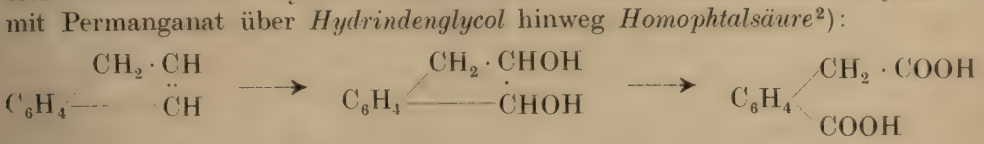
Die Produkte der Oxydation mit Permanganat lassen nicht immer einen sicheren Schluß zu auf die Konstitution der oxydierten Verbindung, wie die Oxydation der Δ^1-

[1]) Bredt und Rübel, A. *299*, 160 (1898).
[2]) Tiemann und Semmler, B. *31*, 2889 (1898).
[3]) Wallach, A. *343*, 36 (1905).
[4]) v. Auwers und Hessenland, B. *41*, 1819 (1908).

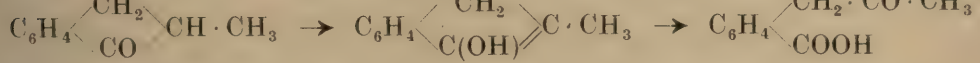
Cyclohexenessigsäure beweist, wobei *Δ¹-Acetyl-cyclopenten* entsteht, also aus einer ungesättigten hexacyclischen Verbindung ein ungesättigter pentacyclischer Körper[1]):



Ist ein Benzolkern mit einem alicyclischen Ring kondensiert, so wird letzterer zuerst der Oxydation anheimfallen. Inden liefert bei der Oxydation mit Permanganat über *Hydrindenglycol* hinweg *Homophtalsäure*[2]):

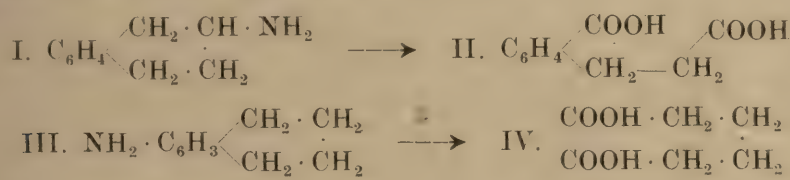


Acenaphten $C_{10}H_6\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$ in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert, liefert *Naphtalsäure*[3]): $C_{10}H_6\begin{matrix}COOH\ (1)\\COOH\ (8)\end{matrix}$. 3-Methylhydrindon wird durch **Luftsauerstoff** zu *Benzyl-methylketon-o-carbonsäure* aufgespalten,



während **Permanganat** zu *Phtalon-* und *Phtalsäure* oxydiert[4]).

Nur wenn der Benzolkern durch eine Amidogruppe (vgl. XVI, 10) widerstandsunfähig gemacht wird, wird er leichter oxydiert. So ist es zu verstehen, daß das alicyclische Tetrahydronaphtylamin (I) bei der Oxydation durch Permanganat *Hydrozimt-o-carbonsäure* (II) liefert, das aromatische Isomere (III) *Adipinsäure* (IV) neben *Oxalsäure*[5]):



C. Ringspaltung bei heterocyclischen Verbindungen.

Die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen sind im allgemeinen gegen Oxydationsmittel noch beständiger als die Benzolderivate. Analog den unter A besprochenen Benzolringspaltungen sollen hier nur einige solcher Oxydationen erwähnt werden, bei denen der mit einem Benzolkern kondensierte stickstoffhaltige Ring der Aufspaltung unterliegt.

Während vom Chinolin nur bekannt ist, daß es bei der Oxydation mit Permanganat in *Chinolinsäure* übergeht, geben verschiedene Derivate bei der Oxydation mit **Permanganat** besonders in saurer Lösung auch Benzol-

[1]) Wallach und Perkin jun., B. *42*, 145 (1909).
[2]) Heusler und Schieffer, B. *32*, 28 (1899).
[3]) Gräbe und Gfeller, B. *25*, 653 (1892).
[4]) Kipping und Salway, Soc. *95*, 166 (1909).
[5]) Bamberger und Bammann, B. *22*, 967 (1889); Bamberger und Althausse, B. *21*, 1895 (1888).

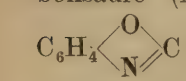
abkömmlinge. So liefert das 3-Bromchinolin neben Brompyridin-dicarbonsäure auch *Oxalylanthranilsäure*[1])

Dieselbe Säure wird auch beim Behandeln von Carbostyril und von Acetyltetrahydrochinolin mit Permanganat erhalten[2]).

Nach Doebner und v. Miller[3]) gehen die α-Alkyl- oder α-Acylchinoline bei der Oxydation mit Permanganat in *Acidylanthranilsäuren* über. Chinaldin liefert *Acetylanthranilsäure*, α-Phenylchinolin (allerdings in saurer Lösung) *Benzoylanthranilsäure* (vgl. die Oxydation des Atophans unter A.).

Um die Verseifung der entstehenden Acylanthranilsäuren zu verhindern, kann man zwecks Aufhebung der alkalischen Reaktion der Permanganatlösung Magnesiumsulfat hinzugeben[4]), und erreicht einen ebensolchen Erfolg durch Oxydation mit **Calciumpermanganat**[5]).

Über die Oxydation zahlreicher Chinolinabkömmlinge durch **Chromsäure** wie durch **Permanganat** finden sich eingehende Mitteilungen bei v. Miller[6]).

Ein besonderes Oxydationsprodukt liefert die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (Atophan) in kleiner Menge, nämlich *Benzenyl-aminophenol*[7])  , vgl. S. 137, und ein weiteres anomales Oxydationsprodukt wurde bei der Oxydation des 2-Phenyl-8-methoxy-chinolins beobachtet, das durch Permanganat in essigsaurer Lösung in *2-Phenyl-6-oxy-pyridin-5-carbonsäure* übergeht[8]).

Ganz entsprechend der Oxydation von α-Alkylchinolinen mit Permanganat liefert das Methylketol in alkalischer Lösung in guter Ausbeute *Acetylanthranilsäure*[9])

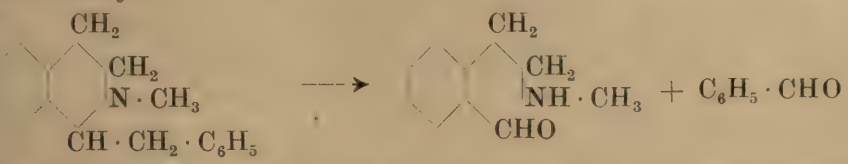
Bei den Isochinolinen entstehen in alkalischer Lösung gewöhnlich *Pyridindicarbonsäuren*, in neutraler oder saurer dagegen meist Abkömmlinge der *Phtalsäure*. Isochinolin selbst liefert *Phtalimid*[10]), Jodisochinoline, je nach der Stellung des Jodatoms, entweder *Phtalsäure* oder *Jodphtalsäure*[11]), Nitroisochinolin *Nitrophtalsäure*[12])

---

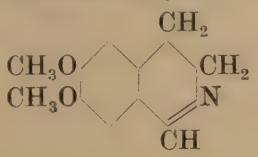
[1]) Claus und Collischonn, B. *19*, 2766 (1886).
[2]) Friedländer und Ostermaier, B. *15*, 332 (1882); Königs und Hoffmann, B. *16*, 734 (1883). [3]) Doebner und v. Miller, B. *19*, 1195 (1886).
[4]) A. Kaufmann und Rothlin, B. *49*, 581 (1916).
[5]) Ullmann und Uzbachian, B. *36*, 1805 (1903).
[6]) v. Miller, B. *23*, 2252 (1890), *24*, 1900 (1891).
[7]) Boehm und Bournot, B. *48*, 1570 (1915).
[8]) Schering, D. R. P. 312098 (1919). [9]) Jackson, B. *14*, 885 (1881).
[10]) Goldschmidt, M. *9*, 676 (1888).
[11]) Edinger, J. pr. *51*, 707 (1895), *53*, 379 (1896). [12]) Fortner, M. *14*, 146 (1893).

Isochinolin Phtalimid

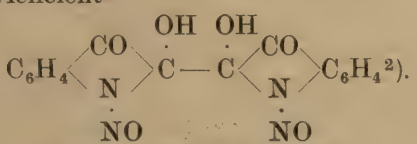
Tetrahydrierte 1-Benzyl-N-alkylisochinoline liefern bei der Oxydation mit **Braunstein und Schwefelsäure** neben Benzaldehyden durch Ringspaltung basische Aldehyde:



Ist dagegen die Aminogruppe frei oder acyliert, so ist das Oxydationsprodukt nur ein 3,4-Dihydroisochinolin[1]), z. B.



Indigo läßt sich in alkalischer Suspension durch **nitrose Gase** mit guter Ausbeute zu *Benzoylameisensäureester* abbauen, wobei Zwischenstufen durchlaufen werden, wie vielleicht



[2]).

Dinitroso-dioxy-dihydroindigo

15. Oxydativer Abbau von Paraffinkohlenwasserstoffen.

Über den oxydativen Abbau von gesättigten hochmolekularen Paraffinen, der in neuester Zeit in Angriff genommen ist, lassen sich Gesetzmäßigkeiten bisher nicht aufstellen, da die zahlreichen homologen und isomeren Bestandteile der Handelsparaffine notwendig zu einem Gemisch der verschiedensten Fettsäuren führen müssen. Das Bemerkenswerteste daran ist, daß sich der Abbau schon durch den **Sauerstoff der Luft** bei höherer Temperatur in recht glatter Weise vollzieht und daß sich so leicht hochmolekulare Fettsäuren gewinnen lassen, die für die Seifen- und Speisefettindustrie von Wichtigkeit sind.

Die Oxydation gelingt schon durch einfaches Einleiten von Sauerstoff in auf ca. 150° erhitztes Paraffin, wobei Katalysatoren unter Umständen eine große Rolle spielen. Kelber[3]) verwendet Manganoxyde oder Mangansilicat und gewinnt neben niederen Fettsäuren (bis zur *Decylsäure*) *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Heptadecylsäure*, *Stearinsäure* und *Arachinsäure*. Ubbelohde und Eisenstein[4]) haben unter Verwendung von Manganstearat unter offenbar ganz ähnlichen Bedingungen ebenfalls hochmole-

[1]) Pyman, Soc. *95*, 1266, 1610, 1738 (1909).
[2]) Posner und Aschermann, B. *53*, 1925 (1920).
[3]) Kelber, B. *53*, 63, 1567 (1920).
[4]) Ubbelohde und Eisenstein, C. *1920*, II, 22.

kulare Säuren erhalten, ohne ihre Konstitution bisher nachzuweisen. H. Franck[1]) oxydiert das Paraffin (vom Smp. 44—58°) im zirkulierenden Sauerstoffstrom im Autoklaven bei 15—20 Atm. Druck unter Verwendung der Resinate des Bleis, Mangans und Vanadins, wovon besonders letzteres stark wirkt, und er erhält eine Ausbeute an Gesamtcarbonsäuren von 85 bis 90%, wovon 70—75% technisch verwertbare Fettsäuren sind.

Nach Ad. Grün[2]) läßt sich die Oxydation bei ca. 160° durch Luft oder sauerstoffarme Abgase auch ohne Katalysator durchführen; unter Umständen wirkt ein Zusatz von Stearinsäure günstig. Die Bildung niederer Fettsäuren kann auf ein Minimum beschränkt werden, hauptsächlich entstehen hochmolekulare Säuren, intermediär bilden sich *Wachsarten* und *Carbonylverbindungen*, ferner entstehen *Oxyfettsäuren*, *höhere Alkohole* u. a.

Franz Fischer und Schneider[3]) oxydieren Rohparaffin bei Gegenwart von Soda oder Alkalien unter Druck bei etwa 170° mit Luftsauerstoff und erhalten, abweichend von den andern Autoren, Säuren von ungerader Kohlenstoffanzahl, so $C_{13}H_{26}O_2$, ferner *Pentadecylsäure*, *Hepta-* und *Nonadecylsäure*.

Die Oxydation der Paraffine zu Säuren erfolgt, worauf Schrauth und Friesenhahn[4]) hingewiesen haben, gut nur dann, wenn durch gewisse Zusätze der für den Oxydationsprozeß unumgänglich notwendige Emulsionszustand zwischen Paraffin und Wasser weitgehend herbeigeführt wird. Dies kann z. B. durch hochmolekulare Alkohole bei Gegenwart von Seifen geschehen, also z. B. wenn Wachse oder wachsähnliche Körper bei Gegenwart von Alkalien verseift werden und gleichzeitig Paraffine zugegen sind, die dann durch Luftsauerstoff oder reinen Sauerstoff weiter oxydiert werden.

Ein anderes Verfahren der Paraffinoxydation besteht nach Schaarschmidt und Thiele darin, daß man zunächst durch Chlorierung Chlorparaffine darstellt, diese durch Chlorwasserstoffabspaltung in Olefine umwandelt und letztere durch **Permanganat** oder **Ozon** zu Fettsäuren abbaut[5]).

Die Oxydation von Paraffin zu einem Gemisch niederer und höherer Fettsäuren gelingt ferner auch mittels **nitroser Gase** bei höherer Temperatur (ca. 150°) nach Gränacher[6]).

Vgl. ferner noch Bergmann[7]) u. a.[8]), wo nähere Angaben fehlen.

Über den Abbau höherer ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Erdölen mittels Ozon vgl. Oxyd. Gr. XVI, 12.

XVII. 1. $NH_2 \longrightarrow NHOH$ (bezw. $:NOH$) ($NR_2 \longrightarrow NR_2O$.)
2. $NH_2 \longrightarrow NO$ (bezw. NO_2).

Die Oxydation der Aminogruppe zur Hydroxylaminogruppe gelingt bei primären Aminen nur, wenn das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Als Oxydationsmittel dient **Carosche Säure**, die

[1]) H. Franck, Ch. Z. *1920*, 309, 742. [2]) A. Grün, B. *53*, 987 (1920).
[3]) F. Fischer und Schneider, B. *53*, 922 (1920); C. *1921*, II, 375, 376, 377.
[4]) Schrauth und Friesenhahn, Ch. Z. *1921*, 177.
[5]) Schaarschmidt und Thiele, B. *53*, 2128; C. 1921, II, 379.
[6]) Gränacher, H. c. A. *3*, 721 (1920). [7]) Bergmann, Z. Ang. *1918*, 69.
[8]) A.-G. f. Mineralölindustrie D. Fanto & Co., Z. Ang. *1918*, 115.

durch Zusatz von Magnesia alba neutral gemacht wird. Die Ausbeuten sind sehr gering, weil die Oxydation gleich weiter geht bis zur Nitroverbindung.

t-Butylamin liefert so *t-Butylhydroxylamin* $(CH_3)_3C \cdot NHOH$, bei der Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Amin in eisgekühlter ätherischer Lösung. Ebenso bildet sich *Amylhydroxylamin* $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NHOH$ aus t-Amylamin[1]). Nachweisbar sind die Hydroxylamine durch die mittels Diazobenzolchlorid entstehenden Azohydroxamide, z. B. $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot N(OH)N_2 \cdot C_6H_5$.

Der Oxydationswert der Caroschen Säure (Sulfomonopersäure) wird vorher durch Titration nach der für Persulfate angegebenen Methode bestimmt[2]); noch schneller nach Kempf[3]). Siehe S. 88.

Anilin wird ebenso in ätherischer Lösung zu *Phenylhydroxylamin* oxydiert, nachgewiesen durch die Reaktion mit Fehlings Lösung und die Bildung des Phenylazo-hydroxanilids[4]).

Ist das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom sekundär oder primär gebunden, so entstehen unter gleichen Bedingungen wie vorher *Oxime*. Die Base wird mit der neutralen Lösung der Sulfomonopersäure eine Zeitlang erhitzt und die Lösung nach dem Ansäuern ausgeäthert. Isopropylamin (7 g) liefert *Acetoxim* (1,75 g)

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$$

Phenyläthylamin $C_6H_5CH(NH_2) \cdot CH_3$ ergibt *Acetophenoxim* $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ usw.[5]).

Benzylamin wird in *Benzaldoxim* übergeführt, wobei daneben noch *Benzhydroxamsäure*, *Phenylnitromethan*, *Benzonitril* u. a. entstehen.

$$\underset{\text{Benzylamin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{(Benzylhydroxylamin)}}{(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHOH)} \rightarrow \underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5CH:NOH} \rightarrow \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{C_6H_5 \cdot C(OH):NOH}$$

Äthylamin liefert neben *Acetaldoxim* auch *Acethydroxamsäure* u. a.[6]). Die durch die Oxydation entstehenden *Hydroxamsäuren* kann man in allen Fällen durch ihre Eisenchloridreaktion erkennen und somit aus ihrer Bildung auf die Gruppe $CH_2 \cdot NH_2$ schließen[7]). Vgl. Gr. XX. Äthylendiamin (I) als Diamin liefert *Glyoxim* (II) (10%)[8])

$$\text{I. } NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow \text{II. } NOH:CH \cdot CH:NOH$$

Sekundäre aromatische Basen, wie z. B. Methylanilin, ergeben mit Caroscher Säure eine ganze Reihe verschiedener Produkte, unter denen als erstes Oxydationsprodukt wohl der *Phenylhydroxylamin-N-methyläther* $C_6H_5 \cdot N(OH)CH_3$ anzusehen ist, aus dem dann zum Teil die übrigen Produkte hervorgehen, unter denen sich Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Formaldehyd u. a. befinden[9]). Diphenylamin kann durch Carosche Säure nicht zu einem Hydroxylamin oxydiert werden.

[1]) Bamberger und Seligman, B. *36*, 685 (1903).
[2]) Le Blanc und Eckhardt, Z. El. Ch. *1899*, 536; B. *32*, 1676 (1899).
[3]) Kempf, B. *38*, 3965 (1905).
[4]) Bamberger und Tschirner, B. *32*, 1675 (1899).
[5]) Bamberger und Seligman, B. *36*, 701 (1903).
[6]) Bamberger, B. *35*, 4293 (1902). [7]) Bamberger, B. *36*, 710 (1903).
[8]) Bamberger und Seligman, B. *36*, 3831 (1903).
[9]) Bamberger und Vuk, B. *35*, 703 (1902).

Dies gelingt durch Acylsuperoyxde, wie **Benzoylsuperoxyd** oder **Acetylsuperoxyd,** wobei jedoch das als Zwischenprodukt anzunehmende O-Acylderivat sich sofort in *N-Acetyl-o-oxydiphenylamin* (neben andern Produkten) umlagert[1]):

$$(C_6H_5)_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \rightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}} \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

Darstellung von Acetyl- und Benzoylperoxyd[2]). *Man kühlt eine Mischung von 20 g Acetanhydrid, 100 ccm Äther und 10 g Na_2O_2 auf —15° ab und gibt anfangs spurenweise, dann reichlicher innerhalb 10 Minuten unter heftigem Schütteln 35 g Eis hinzu, wodurch die Reaktion eingeleitet und unterhalten wird. Man schüttelt dann noch weitere 10 Minuten, gießt die ätherische Lösung ab und trocknet sie mit Chlorcalcium. Zur Ausbeutebestimmung verdunstet man sie in offener Schale bei gewöhnlicher Temperatur und zerreibt das explosible Superoxyd portionsweise mit einer Federfahne vorsichtig auf Thon. Ausbeute 9 g.*

Eine Mischung von 100 g Benzoylchlorid mit dem doppelten Volumen Aceton wird zu einer Auflösung von 40 g Natriumsuperoxyd in 400 ccm Eiswasser unter Turbinieren und Kühlung mit Eis zugetropft, wobei das Superoxyd als feiner Grieß ausfällt. Man erhält 61 g des mit Alkohol gewaschenen Superoxyds (71% der Theorie). Oder man schüttelt 100 ccm ca. 10%ige H_2O_2-Lösung unter guter Kühlung so lange mit der nötigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid, bis sich der entstehende farblose kryst. Niederschlag nicht mehr vermehrt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Man löst das Produkt in Chloroform und fällt mit Methylalkohol. Smp. 106—108°[3]). *Benzoylperoxyd ist trocken explosiv, nicht in feuchtem Zustand oder im Gemisch mit dem 4-fachen Gewicht Kochsalz*[4]).

Tertiäre aromatische Basen ergeben als charakteristische Oxydationsprodukte *Dialkylanilinoxyde,* z. B. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$[5]), beim Behandeln mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder Caroscher Säure.

Dimethylanilinoxyd aus Dimethylanilin. 50 g Dimethylanilin werden durch 1410 ccm 3,2%iges **Wasserstoffsuperoxyd** bei 60—70° in 12 Stunden unter fortwährendem Rühren vollständig oxydiert. Man dampft die filtrierte Lösung auf die Hälfte ein und fällt durch 95 g Pikrinsäure (gelöst in 1710 g Wasser), oder dampft mit Salzsäure ab, wobei das salzsaure Salz des *Dimethylanilinoxyds* hinterbleibt.

Methylallylanilin läßt sich gut nur durch **Benzopersäure** (Benzoylhydroperoxyd) in *Methyl-allyl-anilin-N-oxyd* überführen. Durch Carosche Säure entsteht unter Umlagerung *N-Methyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin* $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot OCH_2 \cdot CH : CH_3$[6]).

Bei gewissen o- oder di-o-substitutierten Dialkylanilinen wird die Oxydbildung erschwert oder ganz aufgehoben[7]). Auch die Leukoverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe geben Aminoxyde, am besten mit neutraler **Caroscher Säure,** z. B.

$$CH[C_6H_4N(CH_3)_2O]_3$$[7]).

Tertiäre ringförmige Basen, wie N-Methylpiperidin, und solche aliphatischer Natur lassen sich ebenfalls in Aminoxyde überführen.

---

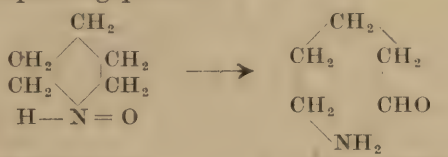
[1]) Gambarjan, B. *42*, 4003 (1909).
[2]) Gambarjan, B. *42*, 4008, 4010 (1909).
[3]) v. Pechmann und Vanino, B. *27*, 1511 (1894); Baeyer und Villiger, B. *33*, 1575 (1900). [4]) Farmer, I. Ind. *40*, 84 (1921).
[5]) Bamberger und Tschirner, B. *32*, 342 (1899); *33*, 1785 (1900).
[6]) Meisenheimer, B. *52*, 1667 (1919).
[7]) Bamberger und Rudolf, B. *39*, 4285 (1906); B. *41*, 3290 (1908).

Oxydation von N-Methylpiperidin. Man läßt einen Teil der Base, am besten in Acetonlösung, mit 15 Teilen käuflichem Wasserstoffsuperoxyd unter Umschütteln einige Tage stehen, wobei sie allmählich in Lösung geht. Beim Abdampfen erhält man die zerfließliche, krystallinische Oxybase[1]).

Ebenso verhalten sich die homologen Piperidine, doch nicht die Acylverbindungen, wie Acetpiperidid[2]).

Von aliphatischen tertiären Basen ist das Trimethylamin durch **Ozon** in Chloroformlösung zu *Trimethylaminoxyd* oxydiert worden[3]).

Analog liefern die sekundären Basen *Hydroxylamine*, Dipropylamin z. B. *Dipropylhydroxylamin*[4]). Die ringförmigen sekundären Basen, wie das Piperidin, werden ebenso oxydiert, doch verhält sich das Reaktionsprodukt zuweilen wie ein Aufspaltungsprodukt



N-Piperidinoxyd δ-Amidovaleraldehyd

Im Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure und salpetrige Säure verhält sich die Verbindung wie ein Aldehyd, bzw. Amin, gegen Schwefelkohlenstoff und Benzoylchlorid dagegen wie ein Aminoxyd oder Hydroxylaminderivat[5]). Bei der Untersuchung der Allgemeingültigkeit der Reaktion zeigte sich, daß nur die sekundären Basen das Oxydationsprodukt liefern, die die Iminogruppe zwischen zwei CH_2-Gruppen enthalten, von denen ev. eine oder beide monoalkyliert sein können, also Piperidin, Pipecolin, Coniin, Copellidin, Tetrahydroisochinolin, nicht dagegen Tetrahydrochinolin[6]).

Die Alkaloide Thebain, Morphin, Codeïn und Äthylmorphin (Dionin) werden durch 30%iges Wasserstoffsuperoxyd glatt in die zugehörigen Aminoxyde verwandelt, die, Säuren gegenüber, sich durch große Beständigkeit auszeichnen, aber durch schweflige Säure wieder zu den ursprünglichen Verbindungen reduziert werden[7]).

2. $NH_2 \rightarrow NO$ (NO_2).

Echte Nitrosoverbindungen lassen sich aus Aminen direkt nur unter denselben Voraussetzungen erhalten, wie echte Hydroxylamine (s. o.), es sind also die Aniline, das t-Butylamin usw. in solche überführbar.

Anilin kann in schwefelsaurer Lösung **bei Gegenwart von etwas Formaldehyd durch Permanganat** zu *Nitrosobenzol* oxydiert werden (aus 4 g Anilin 0,6 g Nitrosobenzol). Ebenso p-Toluidin zu *p-Nitrosotoluol*[8]). Durch Permanganat allein wird es zu *Nitrobenzol* oxydiert[9]). Viel besser gelingt indessen die Oxydation durch **Carosche Säure.**

[1]) Merling, B. *25*, 3124 (1892); Wolffenstein und Wernich, B. *31*, 1553 (1898). [2]) Auerbach und Wolffenstein, B. *32*, 2507 (1899).
[3]) Strecker und Thienemann, B. *53*, 2112 (1920).
[4]) Wolffenstein und Mamlock, B. *33*, 159 (1900).
[5]) Wolffenstein, B. *25*, 2777 (1892); Wolffenstein und Maass, B. *31*, 2687 (1898). [6]) Wolffenstein und Maass, B. *30*, 2189 (1897); *28*, 1459 (1895).
[7]) Freund und Speyer, B. *43*, 3310 (1910).
[8]) Bamberger und Tschirner, B. *31*, 1524 (1898).
[9]) Bamberger und Meimberg, B. *26*, 495 (1893).

Überführung von Anilin in Nitrosobenzol. Man trägt in 20 Teile konzentrierter Schwefelsäure 18 Teile Kaliumpersulfat (oder 14,5 $(NH_4)_2S_2O_8$) unter Umrühren ein und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung innerhalb einer Stunde, gießt dann in 80—100 Teile Eiswasser, neutralisiert mit Soda und vermischt mit einer Lösung von drei Teilen Anilin in 150 Teilen Wasser, wobei das Anilin sofort in *Nitrosobenzol* übergeht[1]).

Nach dieser sehr glatt verlaufenden Methode läßt sich das Anisidin in *Nitrosoanisol* überführen[2]), die Nitraniline mit ca. 80% Ausbeute in *Nitronitrosobenzole*[3]), p-Phenylendiamin in ätherischer Lösung in *p-Nitrosoanilin*[4]), ebenso o-Aminosäuren in *o-Nitroso-benzoësäuren*[5]).

Die Oxydation aromatischer Amine zu *Nitrosoverbindungen* erfolgt sehr leicht und mit guter Ausbeute auch durch **Peressigsäure**[6]). (Darstellung S. 29.) Daneben entstehen kleine Mengen von Azoxyverbindungen.

Von aliphatischen Aminen ist das t-Butylamin $(CH_3)_3 \cdot C \cdot NH_2$ in *Nitrosobutan* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot NO$ überführbar, wenn man es in ätherischer Lösung mit neutraler Caroscher Säure behandelt, wobei sich daneben kleine Mengen von *t-Nitrobutan* bilden; ebenso das t-Amylamin in *t-Nitrosopentan* $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NO$, das in der Siedehitze in *Nitropentan* übergeht[7]). Überhaupt entstehen bei dieser Oxydationsmethode in der Siedehitze leicht die Nitroverbindungen, auch aus Aminen, bei denen der Aminokohlenstoff primär oder sekundär gebunden ist.

Benzylamin gibt in kleiner Menge *Phenylnitromethan*, Phenyläthylamin I bei kurzem Kochen *Phenylnitroäthan II*[8])

I. $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \rightarrow$ II. $C_6H_5CH(NO_2) \cdot CH_3$.

p-Phenylendiamin liefert als Hauptprodukt *p-Nitroanilin*[9]).

Die Amine, Aminophenole und Diamine der aromatischen Reihe lassen sich durch Kochen ihrer Salzlösungen mit überschüssiger 10%iger **Natriumsuperoxydlösung** zu *Nitroverbindungen* oxydieren. In essigsaurer Lösung liefert Anilin neben Azobenzol Dianilidochinondianil, in wäßriger Lösung der freien Base erhält man *Nitrobenzol*; salzsaures o-Amidophenol gibt 8—10% *o-Nitrophenol*, die drei Diamine geben 7—10% *Nitraniline*, o-p-Toluylendiamin gibt in siedender Lösung sogar *o-p-Dinitrotoluol*[10]).

Noch besser gelingt anscheinend die Bildung von Nitrokörpern aus aromatischen Aminen durch **Ammoniumpersulfat.** Man kann z. B. p-Nitroanilin mit einer Ausbeute von 75—77% der Theorie in *p-Dinitrobenzol* überführen, wenn man es in verdünnter Schwefelsäure mit Ammonpersulfat und etwas **Silbernitrat** als Katalysator behandelt, oder es in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zu einer erwärmten Lösung von Persulfat hinzutropfen läßt. Auch *o-Dinitrobenzol* ist so aus o-Nitranilin darstellbar. Ähnlich kann man die Nitrotoluidine durch Carosche Säure zu Nitro-nitroso-toluolen und diese durch Salpetersäure zu *Dinitrotoluolen* oxydieren[11]).

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 105857 (1899), 110249, 110575 (1900). [2]) Baeyer und Knorr, B. *35*, 3034 (1902).
[3]) Bamberger und Hübner, B. *36*, 3803 (1903).
[4]) Bamberger und Hübner, B. *36*, 3827 (1903).
[5]) Freundler und Sevestre, C. r. *147*, 981 (1908).
[6]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 1144 (1915).
[7]) Bamberger und Seligman, B. *36*, 687 (1903).
[8]) Bamberger und Scheutz, B. *34*, 2264 (1901); Bamberger und Seligman, B. *36*, 705 (1903). [9]) Bamberger und Hübner, B. *36*, 3827 (1903).
[10]) B. Fischer und Trost, B. *26*, 3083 (1893).
[11]) O. N. Witt und Kopetschni, B. *45*, 1134 (1912); Meisenheimer und Hesse, B. *52*, 1162 (1919).

XVIII. 1. NHOH ⟶ NO(NO_2), 2. Oxime ⟶ Peroxyde NOH ⟶ NO. (Furoxane, Isoxadiazol-oxyde.)

1. Oxydation der Hydroxylamine.

Die Hydroxylamine lassen sich durch verschiedenartige Oxydationsmittel in Nitrosokohlenwasserstoffe und deren Derivate überführen, so durch **Bichromat und Schwefelsäure,** durch **Eisenchlorid,** durch **Quecksilberoxyd, Ferricyankalium** usw.

Nitrosobenzol aus Phenylhydroxylamin. Die aromatischen Hydroxylamine, z. B. Phenylhydroxylamin (2 g), versetzt man in eiskalter verdünnter Schwefelsäure (6 g konzentrierter Säure in 100 Teilen Wasser) mit einer gut gekühlten Lösung von Bichromat (2,4 g) in Wasser (150 ccm). Der alsbald ausgeschiedene *Nitroso*körper wird abfiltriert oder durch Wasserdampf übergetrieben[1]).

Eisenchlorid in wäßrig alkoholischer Lösung wirkt unter Eiskühlung ähnlich, z. B. wird o-Hydroxylamino-benzoësäureester so in o-Nitrosobenzoëester übergeführt[2]).

α-Naphtylhydroxylamin läßt sich nach diesen Methoden viel weniger glatt oxydieren. Die Oxydation gelingt dagegen gut mit **Bleisuperoxyd** oder der vierfachen Menge **wasserfreien Silberoxyds** in indifferentem Lösungsmittel, wasserfreiem Äther, unter Zusatz von wasserfreiem Kupfer- oder Natriumsulfat beim Schütteln mit der Maschine[3]).

α-Hydroxylamino-anthrachinon-β-sulfosäure wird zur *α-Nitroso-β-sulfosäure* oxydiert, indem man sie in verdünnter Natronlauge löst und mit **Ferricyankalium**lösung bis zum Verschwinden der grünen Lösung behandelt. Aus der Lösung fällt bei genügender Konzentration das *nitrososulfosaure Natrium* aus[4]).

Aliphatische Hydroxylamine können folgendermaßen zu Nitrosoverbindungen oxydiert werden.

Hydroxylamino-isobuttersäurenitril wird bei 0° durch etwas überschüssiges **Chlor** fast quantitativ zur blauen *Nitrosoverbindung* oxydiert[5]):

$$(CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix}NHOH\\CN\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix}NO\\CN\end{matrix}$$

Oxyamino-isobutylglycerin läßt sich nur als Triacetylverbindung $NHOH \cdot C(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ zum *Nitroso-triacetyl-isobutylglycerin* $NO \cdot C(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ oxydieren, und zwar durch **Bichromat** und verdünnte Schwefelsäure, in einer Ausbeute von 60%[6]). Das Hydroxylaminodiisobutyl geht beim Durchleiten von Wasserdämpfen durch die mit Kaliumbichromat versetzte Lösung in *Nitrosooctan* $(CH_3)_2C \cdot (NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ über[7]).

Enthalten tertiäre Oxyaminoverbindungen, wie das Oxyaminoisobutylglycerin, ein CH_2OH der NHOH-Gruppe benachbart, so wird es bei der Oxydation mit **gelbem Quecksilberoxyd** fortoxydiert, und es entstehen *Ketoxime.*

$$(CH_2OH)_3 \vdots C \cdot NHOH + 2\,O = (CH_2OH)_2\,C : NOH + H_2O + HCOOH.$$

[1]) **Bamberger, B.** *27*, 1555 (1894).
[2]) **Bamberger, B.** *28*, 1221 (1895); **Bamberger und Pyman, B.** *36*, 2701 (1903).
[3]) **Willstätter und Kubli, B.** *41*, 1938 (1908).
[4]) **Wacker, B.** *35*, 668 (1902).
[5]) **Piloty und Graf Schwerin, B.** *34*, 1863 (1901).
[6]) **Piloty und Ruff, B.** *31*, 224 (1898).
[7]) **Dieselben, B.** *31*, 457 (1898).

Man erhält *Dioxyacetoxim* in einer Ausbeute von 50—60%. Das Hydroxylamino-isobutylglycol geht mit 80% Ausbeute ebenso in *Acetoloxim* über[1]):

$$CH_3 \cdot (CH_2OH)_2 \cdot C \cdot NHOH \rightarrow CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2OH.$$

Beim Diacetonhydroxylamin (I) gelingt die Oxydation zum *Nitroso-isopropylaceton* (II) nicht durch Bichromat und Schwefelsäure, sondern nur durch Kochen der Chloroformlösung mit **gelbem Quecksilberoxyd** am Rückflußkühler. Aus der blauen Chloroformlösung erhält man den farblosen Nitrosokörper:

$$\text{I. } (CH_3)_2 \cdot \underset{\displaystyle NHOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow \text{II. } (CH_3)_2 \cdot \underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

Ebenso beim Dinitroso-diisopropyl-aceton[2]). Bei ringförmigen Oxyaminoverbindungen läßt sich ebenfalls Quecksilberoxyd mit Vorteil verwenden, z. B. beim Oxyamino-methylcyclohexanon-oxim[2]).

Ist die Gruppe NHOH an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden, so geht die Gruppe $CH \cdot NHOH$ in $C:NOH$ über, z. B. beim Oxyaminocarvoxim[3]).

Die Oxydation der Gruppe NHOH zu NO in den Oxyamidoximen, die dabei in *Nitrosolsäuren* übergehen, erfolgt auf einem Umweg durch die Einwirkung von Alkalien, wobei intermediär zersetzliche Azokörper entstehen, die dabei in Amidoxime und *Nitrosoxime* (Nitrosolsäuren) zerfallen[4]):

$$2\,R \cdot C(:NOH) \cdot NHOH = 2\,R \cdot C(:NOH) \cdot N:N \cdot C(:NOH) \cdot R$$
$$\rightarrow R \cdot C(:NOH)NH_2 + R \cdot C(:NOH) \cdot NO$$

Sollen Hydroxylaminverbindungen direkt zu Nitrokörpern oxydiert werden, so behandelt man sie in verdünnter Schwefelsäure mit **Permanganat**, wobei die intermediär entstandene Nitrosoverbindung bald recht glatt in den Nitrokörper übergeht, so z. B. das Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril in *Nitro-methyl-äthyl-acetonitril*[5]):

$$(CH_3)(C_2H_5) \cdot C \cdot (NHOH) \cdot CN \rightarrow (CH_3)(C_2H_5) \cdot C \cdot (NO_2)CN$$

Das farblose Diphenylhydroxylamin $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot OH$ wird in absolutem Äther durch trocknes **Silberoxyd** bei tiefer Temperatur (—5°) leicht zu dem roten *Diphenylstickstoffoxyd* $(C_6H_5)_2N:O$ (mit 4-wertigem Stickstoff) oxydiert, ebenso das Ditolylhydroxylamin zu Ditolyl-stickstoffoxyd[6]).

2. Oxydation der Oxime zu Peroxyden; (NOH → NO).

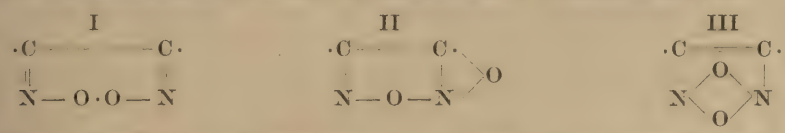
Bei der **anodischen Oxydation** der Ketoxime erleiden diese eine Zersetzung, wobei die freiwerdenden höheren Stickoxyde nach der Reaktion von Scholl[7]) einwirken und *Pseudonitrole* liefern[8]):

$$4\,(CH_3)_2 \cdot C:NOH + 3\,N_2O_4 = 4\,(CH_3)_2C(NO) \cdot NO_2 + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

[1]) Piloty und Ruff, B. *30*, 1656 und 2057 (1897).
[2]) Harries und Jablonski, B. *31*, 1379 (1898).
[3]) Harries und Mayrhofer, B. *32*, 1347 (1899).
[4]) Wieland und Heß, B. *42*, 4175 (1909).
[5]) Steinkopf, B. *44*, 2895 (1911); *46*, 100 (1913).
[6]) Wieland und Offenbächer, B. *47*, 2114 (1914); W. und Roth, B. *53*, 222 (1920).
[7]) Scholl, B. *21*, 508 (1888).
[8]) J. Schmidt, B. *33*, 871 (1900).

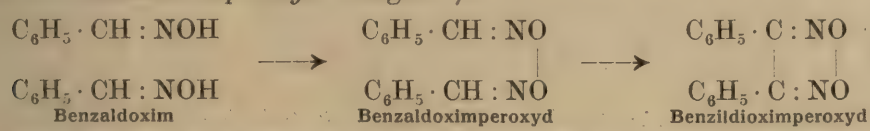
Die Aldoxime gehen durch verschiedene Oxydationsmittel, wie besonders salpetrige Säure, ferner Salpetersäure, Ferricyankalium und Hypochlorit, Jod und Soda sehr leicht in sogenannte *Superoxyde* über, oft unter gleichzeitiger Verkettung von Kohlenstoffatomen zu *Peroxyden* von *Diketoximen*.

Für die so entstehenden, zuerst als *Dioximperoxyde* aufgefaßten Substanzen ist zuerst die Formel I vorgeschlagen worden, die dann durch Wieland[1]) durch die Formel II (Furoxan) und neuerdings durch Green und Rowe[2]) sowie durch Angeli[3]) durch die wahrscheinlichere Formel III ersetzt wurde (Isoxadiazoloxyde).



Da aus diesem Grunde die Konstitution dieser Verbindungen noch nicht genügend geklärt erscheint, so wollen die im folgenden benutzten älteren Formeln nichts Bestimmtes über den Bau der betreffenden Körper aussagen.

Leitet man z. B. in eine ätherische Lösung von Benzaldoxim **Stickstofftrioxyd** (aus Arsenik und Salpetersäure, 1,4), so erhält man sofort einen krystallinischen Niederschlag von *Benzaldoximperoxyd*, der bei weiterem Einleiten in *Benzildioximperoxyd* übergeht[4]):



Benzaldoxim — Benzaldoximperoxyd — Benzildioximperoxyd

Benzaldoxim geht durch **Jod und Soda** ebenfalls in *Benzaldoximperoxyd*[5]) über, bei längerer Einwirkung auch in *Dibenzenyl-oxo-azoxim* $C_6H_5 \cdot C \langle\!\langle {NO \atop NO} \rangle\!\rangle C \cdot C_6H_5$.

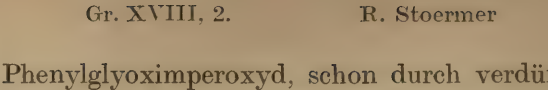
Ganz analog wird β-β-Dioximidobernsteinsäureester I in Glyoximperoxyd-dicarbonester II übergeführt[6]):

In ähnlicher Weise beobachtete Scholl[7]) die Bildung von Peroxyden beim Behandeln der Oxime mit **Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung.** Beim Eintragen von 1,6 g N_2O_4 in eine Lösung von 5 g Phenylglyoxim in 100 g Äther wird nach etwa zehn Minuten nahezu reines *Phenylglyoxim-peroxyd* erhalten:

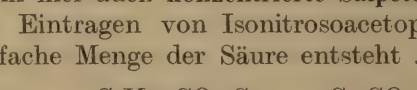
Ebenso ließen sich auch andere Dioxime leicht in die Peroxyde überführen; die Methode empfiehlt sich besonders da, wo die Peroxyde, wie z. B.

[1]) Wieland und Semper, A. *358*, 36 (1907).
[2]) Green und Rowe, Soc. *103*, 897, 2023, C. *1913*, II, 878, C. *1914*, I, 553; Soc. *111*, 612 (1918); C. *1918*, I, 629.
[3]) Angeli, R. A. L. [5] *25*, II, 7 (1916), C. *1916*, I, 795.
[4]) Beckmann, B. *22*, 1591 (1889).
[5]) Bougault und Robin, C. r. *169*, 341; Robin, C. r. *169*, 695 (1919).
[6]) Beckh, B. *30*, 155 (1897). [7]) Scholl, Ber. *23*, 3503 (1890).

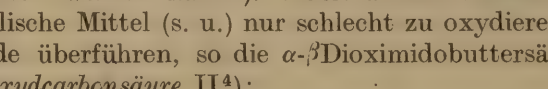
das Phenylglyoximperoxyd, schon durch verdünnte Alkalien leicht zersetzt werden, also durch alkalische Mittel die Oxydation nicht bewirkt werden kann (s. u.). Kohlenstoffverkettungen lassen sich so ebenfalls bewirken. So liefert Isonitrosoaceton (I) *Diacetylglyoximperoxyd* (II)[1]:



Glatt kann hier auch **konzentrierte Salpetersäure** (1,4—1,45) zum Ziele führen. Beim Eintragen von Isonitrosoacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NOH$ in die zwanzigfache Menge der Säure entsteht *Dibenzoyl-glyoximperoxyd*[2])



eine Verbindung, die auch aus Dibenzoylglyoxim durch dasselbe Mittel direkt erhalten werden kann[3]). Auch andere Klassen von Dioximen, die durch alkalische Mittel (s. u.) nur schlecht zu oxydieren sind, lassen sich so in Peroxyde überführen, so die α-βDioximidobuttersäure I in die *Methylglyoximperoxydcarbonsäure* II[4]):

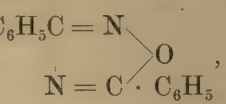


Aber auch durch alkalische Oxydationsmittel sind vielfach Dioxime in Peroxyde überführbar. Man löst z. B. α-Naphtochinondioxim in verdünnter Kalilauge und versetzt mit einer Lösung von **Ferricyankalium** oder **alkalischer Bromlösung,** wobei sofort eine Fällung von *Naphtochinon-dioximperoxyd* eintritt[5]). Chinondioxim gibt ebenso sofort einen goldgelben Niederschlag von *Chinondioximperoxyd*[6]).

Auch die drei Benzildioxime sind durch dies Mittel zu Peroxyden oxydierbar[7]), besser jedoch durch **Hypochlorit,** das schon in der Kälte fast momentan wirkt und die Peroxyde in fast theoretischer Ausbeute liefert[8]).

Man löst z. B. 5 g Benzildioxim in 50 g 10%iger Natronlauge und trägt die Lösung ein in 200 ccm Natriumhypochloritlösung, hergestellt durch Einleiten von Chlor in 10%ige Natronlauge. Das Peroxyd fällt sofort aus.

Ebenso β-Naphtochinondioxim und Campherchinondioxim. p-Chinondioxim gibt aber glatt *p-Dinitrobenzol*[9]). Auch die Aldoxime lassen sich nach dieser Methode leicht oxydieren, doch entstehen daneben zur Hälfte *Azoxime,* aus Benzaldoxim also neben dem *Peroxyd* $C_6H_5CH : NO — ON : CHC_6H_5$ auch *Dibenzenylazoxim*

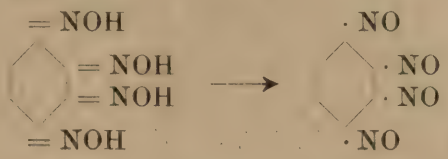


ebenso beim m-Nitrobenzaldoxim, Anisaldoxim, Furfuraldoxim[10]).

[1]) Sloan Mills, Chem. N. *88*, 227 (1903). [2]) Holleman, B. *21*, 2837 (1888).
[3]) Angeli, G. *33*, I, 421 (1893). [4]) Angeli, B. *26*, 594 (1893).
[5]) Ilinski, B. *19*, 349 (1886); Goldschmidt, B. *19*, 181 (1886).
[6]) Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 615 (1887); Francesconi und Bresciam, G. *34*, II, 13 (1904). Rowe, C. *1921*, III, 331.
[7]) Auwers und V. Meyer, B. *21*, 804 (1888). [8]) Ponzio, C. *1906*, I, 1700.
[9]) Ponzio, C. *1906*, I, 1700. [10]) Ponzio und Busti, C. *1906*, II, 232.

Ganz analog wie Hypochlorit wirkt **Jod und Soda**[1]).

Schon früher haben übrigens Nietzki und Geese[2]) das Mittel zur Oxydation des Dichinoyltetroxims verwandt und daraus das sogenannte *Tetranitrosobenzol* erhalten, während Salpetersäure die Verbindung nur in das Dinitrosodioxim überführt:



Das Cumarandion-dioxim läßt sich durch Ferricyankalium nur mit minimaler Ausbeute zum Peroxyd oxydieren, Hypochlorit und Stickstofftetroxyd versagen vollständig, hingegen läßt sich die Oxydation in Chloroformlösung durch **Phosphorpentachlorid** (1 Mol.) bewirken, wobei das *Cumarandion-dioximperoxyd* in einer Ausbeute von 10% entsteht[3]).

Ganz allgemein scheinen solche Peroxyde (Furoxane, Isoxa-diazoloxyde) aus o-Nitraminen zu entstehen, wenn man sie mit **Natriumhypochlorit** in alkalischer Lösung behandelt. 2-Nitro-1-naphtylamin und 1-Nitro-2-naphtylamin liefern so das gleiche *Naphtofuroxan*, woraus auch die symmetrische Struktur dieser Körperklasse folgen dürfte[4]).

Endlich sei noch erwähnt, daß die Gruppe CH(:NOH)·NH im Hydrazoformoxim CH(:NOH)·NH·NH·CH(:NOH) durch **Brom** in die Gruppe CH(NO):N übergeht, wobei *Methylazaurolsäure* CH(NO):N·NH·CH(:NOH) sich bildet[5]).

XIX. Oxydation der Hydroxylamine zu Azoxyverbindungen.

Arylhydroxylamine gehen schon durch den **Luftsauerstoff** leicht in *Azoxyverbindungen* über. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Phenylhydroxylamin mit verdünnter Natronlauge und läßt stehen, so scheiden sich bald reichliche Mengen von Nitrobenzol in Öltröpfchen aus, die aber bald wieder verschwinden und nach achttägigem Stehen einem Krystallbrei von *Azoxybenzol* Platz machen[6]). Leitet man durch eine Lösung von m-Hydroxylaminoacetophenon so lange einen Luftstrom, bis Fehlings Lösung nicht mehr reduziert wird, so fällt aus der Lösung *m-Azoxy-acetophenon* aus[7]). Auch durch **Chromsäure** ist die Oxydation ausführbar. o-Hydroxylamino-benzylalkohol liefert, in verdünnt alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Natriumbichromat behandelt, reinen *o-Azoxybenzylalkohol*[8]).

[1]) Robin, C. r. *171*, 1150 (1920).
[2]) Nietzki und Geese, B. *32*, 505 (1899).
[3]) Stoermer und Halberkann, Privatmitteilung.
[4]) Green und Rowe, Soc. *111*, 612 (1917).
[5]) Wieland und Heß, B. *42*, 4182 (1909).
[6]) Bamberger, B. *27*, 1551 (1894); B. *33*, 118 (1900).
[7]) Bamberger und Elger, B. *36*, 1619 (1903).
[8]) Bamberger, B. *36*, 836 (1903).

XX. NO ⟶ NO_2, Oxime ⟶ Nitro- bezw. Isonitrokörper und Hydroxamsäuren. Diazohydrate ⟶ Phenylnitramine.

Aliphatische wie aromatische Nitrosoverbindungen gehen leicht durch Oxydation in Nitrokörper über. t-Nitrosobutan und t-Nitrosopentan $(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot C \cdot NO$ gehen schon bei ihrer Bildung aus den Hydroxylaminen oder Aminen durch **Carosche Säure** teilweise in *Nitrobutan* bzw. *Nitropentan* über[1]), andere, wie Nitrosobernsteinsäureester $COOR \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot COOR$ und α-Nitrosopropionester $CH_3 \cdot CH(NO) \cdot COOR$ werden durch Schütteln mit der berechneten Menge 10%igen **Wasserstoffsuperoxyds** in schwefelsaurer Lösung glatt zu Nitroverbindungen, wie *Nitrobernsteinsäureester* usw. oxydiert[2]).

Aromatische Nitrosokörper gehen durch **Permanganat** leicht in *Nitrobenzole* über[3]).

Pseudonitrole lassen sich in Eisessiglösung durch **Chromsäure** in Dinitrokörper überführen, so Propylpseudonitrol in Dinitropropan[4]):

$$CH_3 \cdot C(NO) \cdot (NO_2) \cdot CH_3 \rightarrow CH_3C(NO_2)_2 \cdot CH_3.$$

In der aromatischen Reihe werden die durch Einwirkung von **Stickstofftetroxyd** auf Oxime sich bildenden Pseudonitrole sofort weiter oxydiert. Die Reaktion bleibt also nicht wie in der aliphatischen Reihe bei den Pseudonitrolen stehen, sondern führt ebenfalls zu *Dinitrokörpern*. Benzophenonoxim, in absolutem Äther gelöst, wird so mit sehr guter Ausbeute zu *Diphenyldinitromethan*[5]): $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5C(NO_2)_2 \cdot C_6H_5$.

Nitrosoaniline, wie Nitrosodimethylanilin, werden am besten in schwefelsaurer Lösung durch **Permanganat** in Nitrokörper übergeführt. Nitrodimethylanilin bildet sich so sehr glatt, es wird am besten durch Benzol ausgeschüttelt[6]).

Um Nitrosophenole in *Nitrophenole* überzuführen, löst man sie in Kalilauge und behandelt sie mit **Ferricyankalium,** bis die rote Farbe in Gelb übergegangen ist und fällt dann durch Säure[7]). Oder man übergießt die Nitrosoverbindung, wie z. B. α-Nitroso-β-naphtol mit Wasser (zehnfache Menge) und gibt ein gleiches Volumen **Salpetersäure** (1,25) hinzu. Man löst dann den ausgewaschenen Niederschlag in Natron, fällt mit Essigsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Diese für die Gewinnung des *α-Nitro-β-naphtols* gut verwendbare Methode ist der direkten Nitrierung des β-Naphtols vorzuziehen, da hierbei ein Gemisch verschiedener Verbindungen entsteht[8]). Ebenso wird das β-Nitroso-α-naphtol gewonnen. Um das 4-Nitroso-5-nitro-naphtol-1 in *4-5-Dinitronaphtol* zu verwandeln, ist Ferricyankalium vorzuziehen[9]).

---

[1]) Bamberger und Seligman, B. *36*, 687 (1903).
[2]) J. Schmidt und Widmann, B. *42*, 500, 1886 (1909).
[3]) Bamberger und Meimberg, B. *26*, 494 (1893).
[4]) V. Meyer und Locher, A. *180*, 147 (1875); B. *9*, 701 (1876).
[5]) Scholl, B. *23*, 3491 (1890).
[6]) Schraube, B. *8*, 621 (1875); Wurster, B. *12*, 529 (1879); Lippmann und Fleißner, M. *4*, 293 (1883).
[7]) Schiff, B. *8*, 1501 (1875). [8]) Stenhouse, A. *189*, 151 (1877).
[9]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 973 (1892); Friedländer, B. *32*, 3529 (1899).

Chinondioximperoxyd wird beim gelinden Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in *p-Dinitrobenzol* übergeführt[1]). Das Chinondioxim selbst geht durch alkalische **Hypochloritlösung** glatt ebenfalls in p-Dinitrobenzol über[2]).

Um die Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen der Pyrazolonreihe in Nitrokörper zu verwandeln, löst man sie in Eisessig und fügt bei Wasserbadwärme vorsichtig **konzentrierte Salpetersäure** hinzu, bis die dunkelrote Lösung hellgelb wird. Auf Zusatz von Wasser fällt dann die Nitroverbindung krystallinisch aus. So bildet das 1-Phenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon I leicht den Nitrokörper II:

Ähnlich das 4-Isonitroso-5-pyrazolon und das Nitrosoantipyrin[3]).

Ketoxime lassen sich zu Isonitro- bzw. Nitroverbindungen oxydieren, wenn man eine neutrale Lösung von **Caroscher Säure** kurze Zeit (3—5 Sekunden lang) auf das Oxim einwirken läßt. Die entstehende Isonitroverbindung (II) ist durch die Konowalowsche Reaktion[4]) (Eisenchlorid gibt eine braunrote ätherlösliche Verbindung) nachweisbar. Bei etwas längerem Kochen entsteht der echte Nitrokörper (III) durch Umlagerung. Acetophenonoxim (I) z. B. liefert so *Phenyl-methyl-isonitromethan* (II)[5]):

I. $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \rightarrow$ II. $C_6H_5 \cdot C(:NOOH) \cdot CH_3 \rightarrow$ III. $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$.

Violursäure läßt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Diliturs̈äure* überführen[6]):

Isonitroso-cyanessigester $CN \cdot C(:NOH) \cdot COOR$ und Isonitroso-cyanacetamid (Desoxyfulminursäure) gehen beim gelinden Erwärmen mit halbnormalem **Permanganat** leicht in *Nitro-cyanessigester* bzw. *Nitro-cyanacetamid* (*Fulminursäure*) $CN \cdot CH(NO_2) \cdot COOR$ über[7]).

Die den Oximen im Bau entsprechenden Diazohydrate lassen sich in alkalischer Lösung durch **Ferricyankalium** zu *Phenylnitraminen* (Diazobenzolsäuren) oxydieren.

Darstellung von Diazobenzolsäure. Man lagert Kaliumdiazotat in Isodiazotat um und gibt 5 g davon ohne Kühlung in eine Lösung von 24 g Ferricyankalium und 4 g Kali in 200 g Wasser. Nach 24 Stunden schüttelt man mit Äther aus, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und entzieht die Diazobenzolsäure durch Äther[8]).

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot N : NOOH \text{ (bz. } C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2).$$

Ebenso sind auch die aliphatischen Isoazotate, z. B. $CH_3 \cdot N : NONa$ zu Nitroaminen oxydierbar[9]).

[1]) Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 615 (1887). [2]) Ponzio, C. *1906*, I, 1700.
[3]) Michaelis und Kotelmann, A. *350*, 294 (1907).
[4]) Konowalow, B. *28*, 1851 (1895).
[5]) Bamberger und Seligman, B. *35*, 3884 (1902).
[6]) Baeyer, A. *127*, 209 (1863).
[7]) Conrad und Schulze, B. *42*, 735 (1909).
[8]) Bamberger und Storch, B. *26*, 477 und 485 (1893); B. *27*, 915 (1894).
[9]) Thiele, A. *376*, 239 (1910).

Auch durch **Kaliumpermanganat** kann man die Nitramine erhalten.

Behandelt man die Aldoxime der aromatischen Reihe mit Oxydationsmitteln, wie neutraler Caroscher Säure, so entstehen ebenfalls *Isonitrokörper*, und es bilden sich neben zahlreichen andern Verbindungen auch *Hydroxamsäuren*, deren Anwesenheit sich durch ihre violettrote Färbung mit Eisenchlorid verrät und deren Nachweis somit als diagnostisches Mittel zur Erkennung eines Aldoxims verwandt werden kann, da Ketoxime keine Hydroxamsäuren liefern können:

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5 \cdot CH : NOH} \longrightarrow \underset{\text{Phenylisonitromethan}}{C_6H_5 \cdot CH : NOOH} \text{ und } \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ NOH\end{matrix}}$$

Man erhitzt z. B. Benzaldoxim mit genau neutraler Sulfomonopersäure 20—25 Minuten erst auf dem Wasserbade und dann auf dem Drahtnetze, und erhält neben Benzoësäure, Dibenzenylazoxim u. a., 20% *Phenylisonitromethan* und 10% *Benzhydroxamsäure*[1]) (vgl. Gr. XVII, 1).

Die aliphatischen Aldoxime geben die beiden wichtigeren Oxydationsprodukte nur in geringerer Menge, die *Hydroxamsäure* in etwas größerer. Nachgewiesen an Acetaldoxim, Propion-, Valer-, Isobutyraldoxim[2]).

XXI. Isonitrokörper ⟶ Ketone.

Die Überführung von Isonitroverbindungen in Ketone, die durch Reduktion nach verschiedenen Methoden möglich ist (vgl. Red. Gr. XVIII, 1), gelingt auch gut durch Oxydation, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$\diagup C : NOOK + O = \diagup CO + KNO_2.$$

Man löst die Nitroverbindung in Kalilauge (1 : 2), verdünnt mit 5—6 Vol. Wasser, entfernt etwa Ungelöstes durch Petroläther, und fügt unter Zugabe von Eis die theoretische Menge **Permanganat** in 1,5%iger Lösung hinzu. Das Keton wird dann mit Wasserdampf abgeblasen. Nitrocyclohexan gibt 84% *Cyclohexanon*, Nitrofluoren 90% *Fluorenon*[3]).

XXII. Hydrazine ⟶ Kohlenwasserstoffe und Diazoniumsalze.

Aromatische Hydrazine lassen sich durch verschiedene Mittel zu Kohlenwasserstoffen oxydieren. Phenylhydrazin wird in saurer Lösung durch **Quecksilberoxyd** hauptsächlich zu Diazoniumsalz neben *Diazobenzolimid*, in alkalischer Lösung hauptsächlich zu *Benzol* oxydiert, wobei daneben *Quecksilberdiphenyl* entsteht[4]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot HCl \xrightarrow{HgO} C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl.$$
$$C_6H_5 \cdot N_2OH + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = 2\,C_6H_6 + H_2O + 2\,N_2.$$
$$2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 3\,HgO = 2\,Hg + 2\,H_2O + (C_6H_5)_2Hg.$$

[1]) Bamberger, B. *33*, 1781 (1900); *36*, 710 (1903).
[2]) Bamberger und Scheutz, B. *34*, 2023 (1901).
[3]) Nametkin und Posdnjakowa, C. *1914*, I, 757.
[4]) E. Fischer, A. *199*, 332 (1879); Hantzsch und Vock, B. *36*, 2067 (1903).

Läßt man zu einer wäßrigen Suspension eines Phenylhydrazins beim Kochen so lange 10%ige **Kupfersulfatlösung** zutropfen, bis bleibende Blaufärbung entsteht, so erhält man reichliche Mengen des betreffenden Kohlenwasserstoffs[1]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2\,CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + Cu_2O + N_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Die Oxydation erfolgt auch gut in Eisessiglösung durch gesättigte **Kupferacetatlösung**[2]).

Wasserstoffsuperoxyd liefert die Kohlenwasserstoffe neben wenig Diazobenzolimid[3]).

Die halogenwasserstoffsauren Salze des Phenylhydrazins werden durch Kupfersulfat mit guter Ausbeute zu *Halogenbenzolen* oxydiert, ebenso die freien Hydrazine durch **Halogene**[4]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + 4\,CuSO_4 + 2\,H_2O = C_6H_5Cl + 2\,Cu_2O + 4\,H_2SO_4 + N_2.$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 4\,J = C_6H_5J + N_2 + 3\,HJ.$$

Sehr glatt geht Phenylhydrazin auch durch **Nitrobenzol** in Benzol über, wenn man 3 Mol. davon mit einem Mol. des Hydrazins erhitzt[5]).

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,C_6H_5 \cdot N_2H_3 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 3\,C_6H_6 + 2\,H_2O + 6\,N.$$

Auch **Carosche Säure** bewirkt analog die Bildung von Kohlenwasserstoffen[6]).

Aliphatische und alicyclische Hydrazine geben in alkalischer Lösung mit **Ferricyankalium** Kohlenwasserstoffe. Hexylhydrazin liefert 12% *Hexan*, ähnlich Heptyl- und Octylhydrazin → *Heptan* und *Octan*. Methylcyclohexylhydrazin $C_6H_{10}\cdot\overset{(1)}{(CH_3)}\cdot(\overset{(3)}{NH}\cdot NH_2)$ liefert *Methylcyclohexan*, l-Menthylhydrazin 44% *Menthan*, Thujylhydrazin *Thujan*, Cyclohexyl-hydrazin *Cyclohexan*; in salzsaurer Lösung entsteht dagegen durch Kupfersulfat nach Gattermann *Menthylchlorid* neben *Menthen*[7]).

XXIII. $NH \cdot NH \longrightarrow N:N$; $:N \cdot NH_2 \longrightarrow :N:N$; $\longrightarrow -N:N-$ $-N:N:O-$.

1. Aromatische Hydrazoverbindungen. (S. 157.)
2. Fettaromatische und fette Hydrazoverbindungen, Acylhydrazine und Ketonhydrazone. (S. 159.)
3. Hydrazogruppen in ringförmigen Verbindungen (S. 161).
4. Azoverbindungen → Azoxyverbindungen (S. 161).

1. Aromatische Hydrazoverbindungen.

Die aromatischen Hydrazokörper gehen leicht durch die üblichen, auch schon durch schwache, Oxydationsmittel in Azokörper über. Man leitet z. B. in eine alkoholische Lösung des Hydrazobenzols, die man aus Nitrobenzol

[1]) Haller, B. *18*, 92 (1885); Zincke, B. *18*, 786 Anm. (1885).
[2]) Hope und Robinson, Soc. *105*, 2085 (1914).
[3]) Wurster, B. *20*, 2633 (1887).
[4]) Gattermann und Hölzle, B. *25*, 1074 (1892).
[5]) Walther, J. pr. *52*, 442 (1896). [6]) Cain, Proc. *24*, 76 (1908).
[7]) Kishner, C. *1900*, I, 957; *1911*, I, 221, II, 362.

durch Zinkstaub und Natronlauge gewinnen kann, **salpetrige Säure** ein, wobei glatt *Azobenzol* entsteht[1]). Hydrazobenzol, wie alle Substitutionsprodukte werden ferner schon durch den **Luftsauerstoff,** leicht allerdings nur **bei Gegenwart von Alkali** (in siedender alkoholischer Lösung[2]), oder die **Halogene** zu Azokörpern oxydiert. Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bewirkt ebenfalls (wohl durch den Luftsauerstoff) die Oxydation zum *Azobenzol*[3]), ferner Erhitzen mit **Quecksilberoxyd** in heißer alkoholischer Lösung[4]). **Quecksilberacetamid** bewirkt gleichfalls die Oxydation[5]):

$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 + Hg(NH \cdot COCH_3)_2 = C_6H_6N : NC_6H_5 + Hg + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$$

Erhitzt man Hydrazokörper über den Schmelzpunkt, so findet Spaltung in *Anilin* und gleichzeitige Bildung von *Azobenzolen* statt[6]):

$$2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Auch bei Substitutionsprodukten ist der gleiche Vorgang beobachtet worden. Acetylhydrazobenzol liefert *Azobenzol* und *Acetanilid*[7]), Dinitrohydrazobenzol → *Dinitroazobenzol* und *Nitroanilin*[8]). Sehr leicht tritt die Reaktion auch ein bei 6—8stündigem Erhitzen in absolutem Alkohol auf 120 –130°, doch ist die Umsetzung keine glatte[9]). Hexabromhydrazobenzol haben v. Pechmann und Nold[10]) durch Lösen in Eisessig und kurzes Erwärmen mit **Kaliumbichromat** leicht in *Hexabromazobenzol* überführen können. Hexa- und Pentanitrohydrazobenzol ist außer durch nitrose Gase in Eisessiglösung auch durch Kochen mit **Bleisuperoxyd** in Acetonlösung zur entsprechenden Azoverbindung zu oxydieren[11]).

Auch **Nitrobenzol** wirkt im gleichen Sinne[12]), ebenso wie **Benzoylnitrat**[13]), sowie **Wasserstoffsuperoxyd** in Eisessig[14]). Ferner vermag fein verteiltes **Palladium** in Benzol Hydrazobenzol binnen kurzer Zeit glatt zu *Azobenzol* zu dehydrieren[15]).

Die beiden isomeren Benzol-dishydrazo-dihydro-terephtalsäureester sind in Eisessiglösung durch **Kupferacetat** zu den *Benzoldisazodihydroestern* oxydierbar, ohne daß die beiden Wasserstoffatome des hydrierten Benzolkerns mit herausgenommen werden, was erst durch die Einwirkung von Brom geschieht[16]).

Heterocyclische Hydrazokörper, wie α-Hydrazochinolin, können ebenfalls in essigsaurer Lösung durch salpetrige Säure oxydiert werden. (*Azochinolin*)[17]).

---

[1]) Alexejew, Z. *1867*, 34 Anm.
[2]) Bistrzycki, B. *33*, 476 (1900); Manchot und Herzog, A. *316*, 331 (1901).
[3]) Bacovescu, B. *42*, 2939 (1909). [4]) E. Fischer, A. *190*, 132 (1877).
[5]) Forster, Soc. *73*, 793 (1893). [6]) A. W. Hofmann, J. *1863*, 425.
[7]) Stern, B. *17*, 378 (1884).
[8]) Julie Lermontoff, B. *5*, 231 (1872).
[9]) Biehringer und Busch, B. *36*, 339 (1903).
[10]) v. Pechmann und Nold, B. *31*, 564 (1898).
[11]) Grandmougin und Leemann, B. *41*, 1297 und 1307 (1908).
[12]) Haber und Schmitt, P. Ch. *32*, 280.
[13]) Francis, B. *39*, 3803 (1906).
[14]) Michaelis und Schäfer, A. *407*, 257 (1914).
[15]) Wieland, B. *45*, 492 (1912).
[16]) Baeyer und Brüning, B. *24*, 2693 (1891).
[17]) Marckwald und Meyer, B. *33*, 1885 (1900).

2. Fettaromatische, fette Hydrazoverbindungen und Acylhydrazine.

Auch die schon gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlichen fettaromatischen Hydrazokörper sind durch eine ganze Reihe verschiedener Oxydationsmittel zu Azoverbindungen oxydierbar. Die Umwandlung des β-Methylphenylhydrazins in das *Methanazobenzol* erfolgt in ätherischer Lösung glatt durch **Quecksilberoxyd**, ebenso die der Äthylverbindung[1]). Zur Oxydation des Triphenylmethan-hydrazobenzols zum *Triphenylmethan-azobenzol* übergießt man ersteres mit wenig Äther und versetzt es mit **Amylnitrit und** einigen Tropfen **Acetylchlorid.** Der gelbe Azokörper scheidet sich aus[2]).

Die Derivate der *Benzolazocarbonsäure* erhält man aus den entsprechenden Hydrazokörpern durch Oxydation mit **Permanganat** in neutraler oder essigsaurer Lösung. Das fein verteilte Phenylsemicarbazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ versetzt man mit Magnesiumsulfat und mit kalt gesättigter Permanganatlösung, bis diese nicht mehr verbraucht wird. Löst man dann Magnesiumoxyd und Braunstein durch schweflige Säure, so bleibt das *Phenylazocarbonamid* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ zurück[3]). Der Phenylhydrazin-β-carbonester wird in Eisessig gelöst durch die berechnete Menge Permanganat zum *Phenylazocarbonester* oxydiert[4]).

Die Gruppe der Phenylhydrazo-aldoxime läßt sich zu der entsprechenden Gruppe von Azokörpern oxydieren durch Hinzufügen von **Eisenchlorid** zur verdünnten salzsauren Lösung der Hydrazoverbindung, wobei nach kurzer Zeit Abscheidung des *Azoxims* erfolgt. Phenylhydrazo-acetaldoxim geht so in *Phenylazo-acetaldoxim* über[5]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:NOH) \cdot CH_3.$$

Aliphatische Hydrazoverbindungen können durch Quecksilberoxyd nicht sicher zu Azokohlenwasserstoffen oxydiert werden, vielmehr spielt sich in der Hauptsache folgende Reaktion ab[6]):

$$C_2H_5NH \cdot NHC_2H_5 + HgO = (C_2H_5)_2Hg + N_2 + H_2O$$

Dagegen lassen sie sich leicht durch **Kaliumchromat** zu fetten *Azokohlenwasserstoffen* oxydieren. So liefert das Hydrazomethan das gasförmige *Azomethan*, das durch Abkühlung sich zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit verdichtet[7]). Auch durch **salpetrige Säure** gelingt die gleiche Oxydation[8]). Hydrazotriphenylmethan $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3$ dagegen läßt sich durch Oxydationsmittel nicht zum Azokörper oxydieren, sondern liefert Triphenylcarbinol oder Triphenylmethyl[9]).

Dibenzylhydrazin wird durch **Wasserstoffsuperoxyd** und **Ammoniak** glatt in *ω-Azotoluol* verwandelt[10])

$$C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Hydrazodicarbonamid und Hydrazo-dicarbonsäureäthylester sind beide zu den zugehörigen Azoverbindungen oxydierbar, ersteres in viel siedendem Wasser suspendiert durch **Bichromat und Schwefelsäure,** unter Bildung des

---

[1]) E. Fischer und Ehrhardt, A. *199*, 325 (1879); Tafel, B. *18*, 1742 (1885).
[2]) Gomberg, B. *30*, 2045 (1897). [3]) Thiele, B. *28*, 2599 (1895).
[4]) Widman, B. *28*, 1927 (1895).
[5]) Bamberger und Frei, B. *35*, 1087 (1902).
[6]) Harries, B. *27*, 2281 (1894). [7]) Thiele, B. *42*, 2575 (1909).
[8]) Knorr, B. *42*, 3523, Anm. 4 (1905).
[9]) Wieland, B. *42*, 3020 (1909). [10]) Thiele, A. *376*, 239 (1910).

orangeroten *Azodicarbonamids*[1]) $NH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, letzterer, unter Abkühlung in konzentrierter **Salpetersäure** gelöst, durch **rote rauchende Säure** zum *Azodicarbonsäureäthylester*[2]).

Beim Hydrazo-isobuttersäurenitril $(CH_3)_2 \cdot C(CN) \cdot NH \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$ erfolgt der Übergang schon in der angesäuerten alkoholischen Lösung durch **Bromwasser** zum *Azoisobuttersäurenitril*[3]).

Hydrazincarbonester $NH_2 \cdot NH \cdot COOR$ wird durch **Quecksilberoxyd** zu einer Quecksilberverbindung oxydiert[4]), vielleicht

$$\begin{array}{l} CH_3O \cdot CO \cdot N — N \cdot COOCH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_3O \cdot CO \cdot Hg \quad Hg \cdot COOCH_3 \end{array}$$

Benzhydrazid wird durch dasselbe Mittel in symm. *Dibenzhydrazid* übergeführt[5])

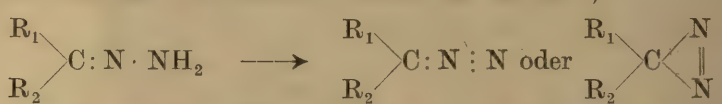
$$2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + 2\,HgO = 2\,H_2O + N_2 + 2\,Hg + (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH—)_2$$

Dibenzhydrazid und Diacethydrazid liefern mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln keine Azokörper, doch lassen sich solche Disäurehydrazide in alkaliarmer Lösung durch **Hypobromit, Jodjodkalium** oder **Chlorkalklösung** oder **Ferricyankalium** zu *Azodiacylen* oxydieren[6]). Gut gelingt diese Umwandlung auch oft durch Behandlung der Hg- oder Ag-salze solcher Hydrazide mit **Brom** oder **Jod**[7]):

$$C_6H_5 \cdot C(OAg) : N — N : C(OAg) \cdot C_6H_5 + J_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,Ag\,J.$$

Auf diese Weise sind *Azodibenzoyl, Azodichlorbenzoyl, Azodinaphtoyl* usw. bequem zugänglich.

Die früher Hydraziverbindungen genannten Hydrazone von Ketonen und Diketonen werden durch **Quecksilberoxyd** oder **Mercuriacetamid** zu Diazoverbindungen (*Diazomethanen, Azomethylenen*) oxydiert. Behandelt man Benzilhydrazon oder -dihydrazon in kalter Benzollösung mit diesem Agens, so entsteht glatt *Diazobenzil* (*Phenylbenzoyl-diazomethan*) bzw. *Bisdiazobenzil*, welch letzteres alsbald in Stickstoff und Tolan zerfällt[8])



$$C_6H_5 \cdot C(N_2) \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5 + 2\,N_2.$$

Analog verhält sich z. B. der Hydrazonpropionsäureester, das Campherchinonhydrazon, das Fluorenonhydrazon, die nach derselben Methode übergehen in *α-Diazopropionester*[9]), *Diazocampher*[10]), *Diphenylendiazomethan*[11]).

---

[1]) Thiele, A. *271*, 127 (1892). [2]) Curtius u. Heidenreich, J. pr. *52*, 460 (1895).
[3]) Thiele und Heuser, A. *290*, 30 (1896); vgl. auch Wieland und Heß, B. *42*, 4188 (1909). [4]) Diels und Uthemann, B. *53*, 723 (1920).
[5]) Struve, Diss. Kiel 1891. [6]) Mohr, J. pr. *70*, 281 (1904).
[7]) Stollé und Benrath, B. *33*, 1769 (1900); J. pr. *70*, 263 (1904); Stollé, B. *45*, 273 (1912); vgl. auch Wohl und Mylo, B. *45*, 336 (1912).
[8]) Curtius und Thun, J. pr. *44*, 161 (1891).
[9]) Curtius und Lang, J. pr. *44*, 544 (1891).
[10]) Bredt und Holz, J. pr. *95*, 148 (1917). Forster und Zimmerli, Soc. *97*, 2156 (1910).
[11]) Staudinger und Kupfer, B. *44*, 2197 (1911); Staudinger, B. *49*, 1884 (1916).

Darstellung von Diphenylendiazomethan. Man schüttelt ein Mol. Fluorenonhydrazon in Benzol gelöst mit 2 Mol. gelbem Quecksilberoxyd 48 Stunden lang auf der Maschine in der Kälte, filtriert und krystallisiert das zurückbleibende Azomethylen mehrfach aus Petroläther um, wobei tiefrote Nadeln vom Smp. 94—95 erhalten werden.

3. Oxydation von Hydrazogruppen in ringförmigen Verbindungen.

Die Oxydation ringförmig gebundener Hydrazogruppen ist bereits in Gruppe XIII, 3 besprochen (Wasserstoffentziehung bei heterocyclischen Ringsystemen).

4. Oxydation von Azo- zu Azoxyverbindungen.

Azokohlenwasserstoffe können durch die Einwirkung von **rauchender Salpetersäure** unter gleichzeitiger Nitrierung in *Azoxyverbindungen* übergeführt werden. Trinitroazobenzol wird ebenso besonders bei Gegenwart von **Chromsäure** in *Trinitroazoxybenzol* verwandelt[1]), ähnlich Dinitroazobenzol[2]).

Viel besser gelingt die Oxydation der Azokörper in essigsaurer Lösung durch **Wasserstoffsuperoxyd,** wobei die Azoxyverbindungen stets in zwei isomeren Formen auftreten, wenn die Azokörper unsymmetrisch gebaut waren[3]), z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot N : NO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5 \cdot NO : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Derselbe Vorgang läßt sich durch **Peressigsäure** herbeiführen[4]).

XXIV. Oxydation von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.

1. Oxydation von Mercaptanen (Selenophenolen, Rhodaniden) zu Disulfiden, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Sulfochloriden (Diseleniden). (S. 162.)
2. Herausoxydation des Schwefels aus Mercaptanen R · SH → R · H. (S. 164.)
3. Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff. (S. 165.)
4. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden, Sulfoxyden zu Sulfonen. (S. 166.)
5. Oxydation von Disulfiden und Disulfoxyden zu Sulfonsäuren, von Diseleniden zu Selenin- und Selenosäuren. Aufspaltung ringförmiger Sulfide zu Sulfonsäuren. (S. 167.)
6. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren, Sulfochloriden und Disulfonen. (S. 169.)

---

[1]) Werner und Stiasniy, B. *32*, 3256 (1899).
[2]) O. N. Witt und Kopetschni, B. *45*, 1136 (1912).
[3]) Angeli, R. A. L. [5] *23*, 557 (1914); C. *1914*, II, 870; R. A. L. *24*, 1185 (1915), *26*, 207 (1917); C. *1916*, II, 1144; *1917*, II, 222.
[4]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 1145 (1915).

1. Oxydation von Mercaptanen zu Disulfiden, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

Aliphatische, wie aromatische Mercaptane verfallen ganz außerordentlich leicht der Oxydation, schon durch den **Luftsauerstoff,** so daß z. B. Thiophenol in alkalischer Lösung mit einem Luftstrom behandelt in das *Diphenyldisulfid* übergeht[1]). Sehr glatt vollzieht sich der Übergang mit der berechneten Menge **Jod in Jodkalium,** wobei sich das Disulfid abscheidet[2]). Bei der Darstellung der Thiophenole nach Leuckart erhält man daher beim Verseifen der Xanthogensäureverbindung mit Alkalien zuweilen direkt Disulfide, so bilden sich z. B. aus gewissen Sulfonaphtalin-xanthogenaten *Naphtalinsulfosäuredisulfide*[3]). Die gleiche Oxydation zu Disulfiden erfolgt stürmisch und ohne Nebenprodukte durch die Einwirkung durch **Phosphorpentachlorid** oder **Phosphorpentabromid,** wenn man letzteres (1 Mol.) in Kältemischung auf das Mercaptan (2 Mol.) einwirken läßt[4]):

$$2\,C_6H_5\cdot SH + PCl_5 = C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5 + PCl_3 + 2\,HCl$$

ferner ebenso quantitativ durch **Benzoylnitrat**[5]), auch durch **Brom** in Tetrachlorkohlenstoff[6]). **Sulfurylchlorid** läßt sich in manchen Fällen mit Vorteil ebenfalls benutzen[7]). So geht Triphenylthiocarbinol in alkoholisch-alkalischer Lösung in *Triphenylmethyl-disulfid* über, während in ätherischer Lösung bei Abwesenheit von Alkali $(C_6H_5)_3C\cdot SCl$ entsteht[8]). Sehr glatt wirkt oft auch eine alkalische Lösung von **Hydroxylamin** in der Siedehitze auf die Lösung des Mercaptans in Alkali, wobei das Hydroxylamin in Ammoniak übergeht[9]).

Sehr leicht werden auch analog die Selenophenole zu *Diphenyl-diseleniden* oxydiert, so durch den **Luftsauerstoff**[10]), durch **Bromwasser** oder **Wasserstoffsuperoxyd**[11]).

Die Thiofettsäuren, wie Thiomilchsäure $CH_3\cdot CHSH\cdot COOH$, Thiooxyisobuttersäure, Thioglykolsäure usw., werden, wie auch gewisse aromatische Mercaptane, entweder in alkalischer Lösung durch Jod oder durch Einleiten von Luft in eine mit etwas **Eisenchlorid** versetzte Lösung oder durch Eisenchlorid in Eisessig[12]) oder beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßrigem **Kupfersulfat**[13]) zu *Dithioverbindungen* oxydiert, z. B.:

$$\underset{\text{Thioglycolsäure}}{2\,CH_2SH\cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Dithioessigsäure}}{COOH\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot COOH}$$

Cysteïn geht so nach der Methode von Claesson in *Cystin* über[14]):

$$CH_2SH\cdot CHNH_2\cdot COOH \rightarrow (\text{—}S\cdot CH_2\cdot CHNH_2\cdot COOH)_2.$$

---

[1]) Hübner und Alsberg, A. *156*, 330 (1870).
[2]) Kekulé und Linnemann, A. *123*, 279 (1862).
[3]) Leuckart, J. pr. *41*, 219 (1890).
[4]) Autenrieth und Geyer, B. *41*, 4256 (1908).
[5]) Francis, B. *39*, 3803 (1906). [6]) Deuß, Rec. *28*, 136 (1909).
[7]) Courant und V. v. Richter, B. *18*, 3178 (1885); Holmberg, A. *359*, 91 (1908). [8]) Vorländer und Mittag, B. *46*, 3459 (1913); *52*, 415 (1919).
[9]) Fasbender, B. *21*, 1471 (1888).
[10]) Stöcker und Krafft, B. *39*, 2200 (1906).
[11]) Taboury, A. ch. [8] *15*, 5 (1908).
[12]) Claesson, B. *14*, 410 (1881); Zincke, A. *400*, 8 (1914).
[13]) Lovén, J. pr. *29*, 376 (1881); J. pr. *33*, 110 (1886).
[14]) Erlenmeyer, B. *36*, 2720 (1903).

o-Mercaptozimtsäure wird weder durch Ferrisalze noch durch Ferricyankalium zu einem Disulfid oxydiert, sondern geht unter Abspaltung von Kohlensäure in *Thionaphten* über[1]).

Thioharnstoff und seine Derivate werden durch **Halogene**[2]) oder besser in saurer Lösung durch **Permanganat** oder **Wasserstoffsuperoxyd**[3]) zu Salzen des *Formamidindisulfids* $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ oxydiert. Auch durch **elektrolytische Oxydation** an Platinanoden läßt sich der gleiche Vorgang glatt bewirken[4]). Durch stärkeres Hydroperoxyd (von 6%) können aber auch entsprechende *Amino-imino-methansulfinsäuren* entstehen, z. B. $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot SO_2H$[5]).

Für aromatische Aminothiophenole eignet sich ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd zur Überführung in Disulfide, und zwar in alkoholischer oder alkalischer Lösung[6]). Auch die Salze von Alkylthiosulfaten, z. B. $C_7H_7 \cdot S_2O_3Na$ werden durch dasselbe Mittel in saurer Lösung gut in Disulfide verwandelt[7]).

Die Sulfhydrate heterocyclischer Verbindungen gehen durch Jod in Disulfide über. *α-α*-Lutidylmercaptan $C_5H_2(CH_3)_2N \cdot SH$ gibt so das Disulfid, ebenso mit **Wasserstoffsuperoxyd** in neutraler Lösung, während in alkalischer Lösung mit diesem Mittel die *Sulfosäure* entsteht. Lutidylmercaptan gibt auch mit **Salpetersäure** fast nur das Disulfid, während *α*-Pyridylmercaptan $C_5H_4N \cdot SH$ beim Erwärmen damit *Pyridinsulfosäure* $C_5H_4N \cdot SO_3H$ entstehen läßt[8]), ebenso wie die Thiochinoline so *Chinolinsulfosäuren* liefern[9]).

Die Thiopyrazolone werden durch Jod in Carbonatlösung so leicht zu Disulfiden oxydiert, daß sie sich damit titrieren lassen[10]).

Erhitzt man die durch Einwirkung von Schwefel auf Magnesium-Brombenzol entstehende Verbindung $C_6H_5 \cdot SMgBr$ in einer Wasserstoffatmosphäre $2^1/_2$ Stunden mit 1 Atom **Schwefel,** so entsteht in guter Ausbeute *Diphenyldisulfid* und ganz analog das entsprechende *Diselenid*[11]).

Leitet man trockne **Luft** oder **trocknen Sauerstoff** bei 100—120° über das getrocknete Natriumsalz eines Mercaptans, so erhält man Salze der *Sulfinsäuren*[12]) $C_2H_5 \cdot SNa \rightarrow C_2H_5 \cdot SO_2Na$.

Oxydiert man die Sulfhydrate direkt mit nicht zu schwacher **Salpetersäure,** so gehen sie in *Sulfonsäuren* über, besonders in der Fettreihe[13]), in der aromatischen Reihe oft unter Bildung von Nebenprodukten (Disulfiden, Thiosulfonsäureestern). Sehr bequem kann man aber die Disulfide durch 50%ige Salpetersäure zu *Sulfonsäuren* oxydieren[14]), oder durch 4 Mol. **Permanganat**[15]).

---

[1]) Friedländer und Chmelewsky, B. *46*, 1905 (1913).
[2]) Claus, A. *179*, 139 (1875). Mac Gowan, Soc. *49*, 190 (1886); *51*, 378, 666 (1887). [3]) Maly, M. *11*, 278 (1890); Storch, *11*, 452 (1890).
[4]) Fichter und Wenk, B. *45*, 1375 (1912); Fichter und Braun, B. *47*, 1526 (1914). [5]) de Barry Barnet, Soc. *97*, 63 (1910).
[6]) Zincke und Schütz, B. *45*, 475 (1912).
[7]) Twiss, Soc. *105*, 36 (1914). [8]) Marckwald, B. *33*, 1556 (1900).
[9]) Besthorn und Geisselbrecht, B. *53*, 1021 (1920).
[10]) Michaelis, A. *361*, 255 (1908). [11]) Wuyts, Bl. [4] *5*, 405 (1909).
[12]) Claesson, J. pr. *15*, 199 (1877). [13]) Grabowsky, A. *175*, 344 (1875).
[14]) Franchimont und Klobbie, R. *5*, 275 (1886).
[15]) Autenrieth, A. *259*, 363 (1890).

Auch Thioalkohole oder Thiosäuren gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure in die entsprechenden Sulfonsäuren über, so das Thioglycol in *Isäthionsäure*[1]).

$$CH_2SH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2(SO_3H) \cdot CH_2OH$$

und die α-Thiomilchsäure in die α-Sulfopropionsäure[2]) $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH$.

Behandelt man Thiophenole mit **Chlor** oder **Brom** in Eisessig und läßt den Eisessig dann abdunsten, so erhält man in guter Ausbeute *Sulfochloride* oder *Sulfobromide*, wobei der Vorgang wohl folgender ist[3]):

$$2\,C_6H_5 \cdot SH \rightarrow (C_6H_5 \cdot S \cdot)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot SCl_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot SOCl \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2Cl.$$

Alkylrhodanide gehen bei **elektrolytische Oxydation** an Platinanoden in Sulfonsäuren über, Äthylrhodanid gibt z. B. *Äthylsulfonsäure*[4]).

2. Herausoxydation des Schwefels aus Mercaptanen. $R \cdot SH \rightarrow R \cdot H$.

Verbindungen, in denen die Atomgruppierung $SH \cdot C\langle{}^{N}_{N}\rangle$ vorkommt, lassen sich sehr leicht entschwefeln; die bei der Oxydation solcher Körper mit **Salpetersäure** entstehenden Sulfonsäuren zerfallen sofort unter Abspaltung von Schwefelsäure:

$$C \cdot SH \rightarrow C \cdot SO_3H \rightarrow CH + SO_4H_2.$$

Es gehören hierher die Mercaptane der Glyoxaline, Triazole, Tetrazole und gewisser Xanthinkörper, die mit Hilfe von Schwefelverbindungen aufgebaut werden; die Allgemeingültigkeit der Reaktion ist durch zahlreiche Beispiele erwiesen.

Man erhitzt z. B. Imidazolylmercaptan mit mäßig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, dampft nach einigen Stunden die Flüssigkeit ein und erhält direkt das Nitrat des *Imidazols*[5]):

$$\begin{matrix} CH-NH \\ \vdots \\ CH-N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot SH \longrightarrow \begin{matrix} CH-NH \\ \vdots \\ CH-N \end{matrix}\!\!>\!CH$$

Beim α-β-Diphenyl-glyoxalinsulfhydrat $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C-NH \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdot C-N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot SH$ konnte indessen weder durch Salpetersäure noch durch Bichromat und Schwefelsäure die Oxydation zum Imidazol bewirkt werden. Jod bzw. Permanganat liefert das Disulfid und die Sulfonsäure[6]).

Naphtriazolylmercaptan (I) geht durch Salpetersäure in das *Naphtriazol* (II)[7]) und das Mercaptotetrazol (III) in *Tetrazol* (IV) über, das durch Fällen mit Silbernitrat als Silbersalz erhalten werden kann[8]).

---

[1]) Carius, A. *124*, 260 (1862). [2]) Schacht, A. *129*, 3 (1864).

[3]) Zincke und Frohneberg, B. *42*, 2721 (1909); *43*, 837 (1910).

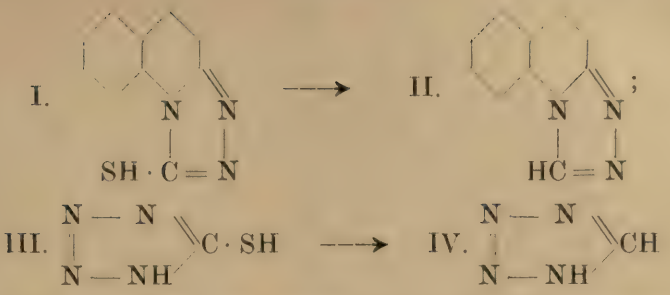
[4]) Fichter und Wenk, B. *45*, 1374 (1912); Fichter und Schonlau, B. *48*, 1153 (1915).

[5]) Wohl und Marckwald, B. *22*, 575 und 1359 (1889); Marckwald und Ellinger, B. *25*, 2361 (1892); Gabriel und Pinkus, B. *26*, 2203 (1893).

[6]) Anschütz, A. *284*, 8 (1895).

[7]) Marckwald und E. Meyer, B. *33*, 1891 (1900).

[8]) Freund und Paradies, B. *34*, 3118 (1901).

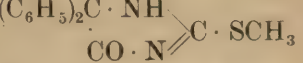


Permanganat liefert bei dem letztgenannten Mercaptotetrazol die zugehörige Sulfosäure.

Die die gleiche Atomgruppierung zeigenden Thioxanthine, wie das Thiocoffeïn gehen durch Oxydation in alkalischer, wie saurer Lösung in *Xanthine* über, z. B. beim Erwärmen in stark salzsaurer Lösung mit **Natriumnitrit**[1]), oder in Sodalösung durch 30%iges **Wasserstoffsuperoxyd**[2]).

3. Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff.

Im allgemeinen wird der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff in Verbindungen mit der Gruppe CS oder C · SH durch Austausch mit Hilfe von Quecksilberoxyd bewirkt. So geht Phenylsenföl beim Erhitzen damit auf 170° in *Phenylcyanat* über[3]), aber in gewissen Fällen läßt sich der Ersatz nur gut durch Oxydationsmittel bewirken. Thioharnstoff liefert mit Quecksilberoxyd Cyanamid, aber durch Oxydation einer kalten Lösung mit **Permanganat** *Harnstoff*[4]). Die Thiohydantoine können außer durch Kochen mit Schwefelsäure auch durch Oxydation mit Permanganat oder durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in essigsaurer Lösung in *Hydantoine* umgewandelt werden

Die Mercaptanäther der Thiohydantoine z. B.  werden durch Permanganat nicht angegriffen, verdünnte **Salpetersäure** bildet das methylärmere Hydantoin[5]).

o-Thiobenz-azimid läßt sich ebenfalls durch Permanganat entschwefeln und in o-*Benz-azimid* überführen[6]):

In der Thiocarbamin-glycolsäure und ihrem Anhydrid kann der Schwefel durch Behandeln mit **Brom** und Wasser durch Sauerstoff ersetzt werden, so daß Carbaminglycolsäure entsteht[7]).

[1]) E. Fischer, B. *32*, 487 Anm. (1899).
[2]) Böhringer und Söhne, D. R. P. 143725 (1903); W. Traube, A. *331*, 64 (1904).
[3]) Kühn und Liebert, B. *23*, 1536 (1890).
[4]) Maly, M. *11*, 277 (1890); E. A. Werner, Soc. *115*, 1168 (1919).
[5]) H. Biltz, B. *42*, 1792 (1909). [6]) Reissert und Grube, B. *42*, 3721 (1909).
[7]) Ahlqvist, J. pr. *99*, 45 (1919).

4. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden, Sulfoxyden zu Sulfonen.

Alkylsulfide (ebenso wie aromatische Sulfide) werden durch **Salpetersäure** (1,2—1,3) in *Sulfoxyde* $(Alk)_2SO$ übergeführt; erhitzt man das Sulfid oder Sulfoxyd mit **rauchender Salpetersäure** im Rohr auf 100°, so erhält man nach Zusatz von Wasser und Verdampfen der Säure das krystallisierte *Sulfon*[1]). Höhere Sulfoxyde entstehen erst durch konzentrierte Salpetersäure und müssen durch **Permanganat** zu den Sulfonen oxydiert werden, z. B. das Diisobutylsulfid. Im Rohr entstehen durch rauchende Salpetersäure in solchen Fällen *Sulfonsäuren*, so gibt Isoamylsulfoxyd *Isopentansulfosäure*[2]).

Auch **Wasserstoffsuperoxyd** (30%ig) in Eisessig, das besonders gut verwendbar ist bei sehr empfindlichen Sulfiden, bildet leicht *Sulfoxyde*, aber erst bei Verwendung von mehr als zwei Molekeln *Sulfone*[3]). Auch bei Dimercaptanäthern und bei ringförmigen Sulfiden ist es empfehlenswert[4]).

Sulfoxyde entstehen auch leicht aus Sulfiden mittels **nitroser Gase** in ätherischer Lösung oder ebenso durch **Natriumhypochloritlösung** in der Kälte, so z. B. *Phenylsulfoxyessigsäure* aus Phenylthioglycolsäure[5]), während substituierte Phenylthiosalicylsäuren $R \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ außer durch Salpetersäure auch gut durch **Chromsäure** in Eisessig in Sulfoxyde übergehen, durch Permanganat dagegen in Sulfone[6]).

Sulfide lassen sich auch gut in Eisessig bei Gegenwart von konz. Salzsäure in der Kälte an einer Platinanode durch **elektrolytische Oxydation** in *Sulfoxyde* verwandeln, so z. B. Phenyl- und Benzylsulfid. In der Wärme entstehen dagegen in verwickelter Reaktion Disulfoxyde, z. B. $C_7H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot C_7H_7$ (bzw. $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_7H_7$). Aus symmetrischen Sulfiden sind so außer Sulfoxyden auch *Sulfone* erhältlich, das unsymmetrische Phenyläthylsulfid liefert nur *Benzolsulfonsäure*[7]).

Bei Sulfiden mit mehreren Schwefelatomen erfolgt die Oxydation zum Sulfoxyd immer am besten durch rauchende Salpetersäure, die Oxydation zum Sulfon dann durch Permanganat, ev. direkt mit letzterem Mittel in Eisessiglösung, z. B. beim Diäthylendisulfid[8])

$$\begin{array}{l} CH_2 - S - CH_2 \\ | \\ CH_2 - S - CH_2 \end{array}$$

Darstellung von Sulfonal. Acetonäthylmercaptol $((CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ geht in das Sulfon $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ *(Sulfonal)* über, wenn man es mit einer 5%igen Lösung von Permanganat behandelt und von Zeit zu Zeit einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzufügt. Man filtriert heiß und verdunstet das Filtrat[9]). Bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig-Salzsäure erhält man aber ausschließlich *Aceton* und *Äthansulfonsäure*, während bei Ausschluß von Wasser das Mercaptol gespalten wird in *Aceton*

---

[1]) Saytzew, A. *144*, 153 (1867).

[2]) Beckmann, J. pr. *17*, 446, 468 u. 473 (1878).

[3]) Hinsberg, B. *41*, 2838 (1908); Gazdar und Smiles, Soc. *93*, 1833 (1908); Hinsberg, B. *43*, 289 (1910); Fries und Volk, B. *42*, 1174 (1909).

[4]) Zincke und Krüger, B. *45*, 3468 (1912); Hinsberg, B. *48*, 1611 (1915); Weißgerber und Kruber, B. *53*, 1554, 1566 (1920).

[5]) Pummerer, B. *43*, 1405 (1910); Höchster Farbwerke, D. R. P. 216725 (1909), 221261 (1910). [6]) F. Mayer, B. *42*, 3047 (1909).

[7]) Fichter und Sjöstedt, B. *43*, 3422 (1910); Fichter und Wenk, B. *45*, 1377, 1382 (1912); Fichter und Braun, B. *47*, 1533 (1914).

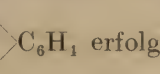
[8]) Crafts, A. *125*, 124 (1863); Otto, J. pr. *36*, 448 (1887).

[9]) Baumann, B. *19*, 2808 (1886).

und *Äthyldisulfid*; die elektrolytische Oxydation führt dann weiter zum *Äthyldisulfoxyd*[1]).

Orthothioameisensäure-phenylester (I) (und seine Homologen) läßt sich durch ein Gemisch von gleichen Teilen 5%iger Permanganatlösung und 2%iger Schwefelsäure in der Kälte zu einem *Disulfonsulfid* (II) oxydieren, in alkalischer Lösung durch Permanganat dagegen zum *Trisulfon* (III)[2]).

Fettaromatische Sulfide, wie z. B. $CH_3S \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$ geben in Eisessig, mit **Brom** behandelt, Bromide, z. B. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$, die durch verdünnte **Natronlauge** glatt in *Sulfoxyde*, z. B. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ übergehen. Die Oxydation erfolgt weniger gut durch verdünnte ($^2/_1$ n.) Salpetersäure. Die Bildung von *Disulfonen*, wie z. B. $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ gelingt durch Erwärmen mit ($^2/_1$ n.) **Salpetersäure** und dann nachfolgendem Erhitzen mit ($^2/_1$ n.) **Salzsäure** oder durch Einwirkung von **Chlor** in 80%iger Essigsäure oder durch überschüssiges **Wasserstoffsuperoxyd**[3]).

Die Oxydation des ringförmigen Thioxanthons zum *Benzophenonsulfon*  erfolgt glatt durch **Chromsäure in Eisessig** oder in 50%iger Schwefelsäure[4]). Selenoxanthon läßt sich aber durch Oxydationsmittel nicht zu einem *Benzophenonselenon* oxydieren[5]).

Aromatische Sulfoxyde, wie z. B. das Thionylanisol $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2SO$ lassen sich in warmer Eisessiglösung durch Permanganat leicht zu Sulfonen oxydieren, z. B. zum *Dianisylsulfon*; man filtriert heiß und fällt das Sulfon durch Wasser[6]). Ebenso geht Thianthrendioxyd in *Thianthren-disulfon* über[7]).

5. Oxydation von Disulfiden und Disulfoxyden zu Sulfonsäuren, von Diseleniden zu Selenin- und Selenosäuren (Ditelluriden usw.). Aufspaltung ringförmiger Sulfide zu Sulfonsäuren.

Daß Mercaptane bei durchgreifender Oxydation Sulfonsäuren liefern können, ist schon in 1. auseinandergesetzt. Bei der Oxydation mit kalter **Salpetersäure** (1,3) entstehen intermediär öfter sogenannte *Disulfoxyde*, offenbar durch weitere Oxydation der intermediär gebildeten Disulfide, aber wegen nebenherlaufender anderweitiger Veränderung nur in geringer Menge. Diese Disulfoxyde, die früher als *Thiosulfonsäureester* (oder Sulfonsulfide) aufgefaßt wurden, bilden sich aus den reinen Disulfiden, besonders der aliphatischen Reihe, beim Erwärmen mit Salpetersäure (1,2), die mit dem vier-

[1]) Fichter und Braun, B. *47*, 1531 (1914).
[2]) Laves, B. *25*, 347 (1892).
[3]) Zincke und Frohneberg, B. *42*, 2723, 2730 (1909); B. *43*, 843, 848 (1910).
[4]) Gräbe und Schultess, A. *263*, 10 (1891).
[5]) Lesser und Weiß, B. *42*, 2510 (1914).
[6]) Michaelis und Loth, B. *27*, 2542 (1894); Otto und Lüders, B. *13*, 1284 (1880). [7]) Deuss, C. *1908*, II, 691.

fachen Volumen Wasser verdünnt ist[1]), leicht auch durch 30%iges **Wasserstoffsuperoxyd**[2]).

$$CH_3 \cdot S \cdot S \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_3 \text{ oder}) \; CH_3 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_3.$$

Diese Verbindungen entstehen auch aus den Sulfinsäuren neben Sulfosäuren beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120—130°[3])

$$3\,C_6H_5 \cdot SO_2H = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O.$$

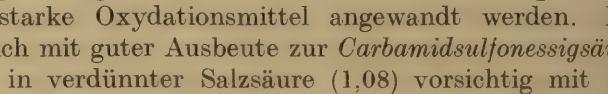
Oxydiert man die Disulfoxyde oder besser die Disulfide mit mäßig starker Salpetersäure oder mit Permanganat weiter, so entstehen *Sulfonsäuren*[4]).

Diese besonders leicht in der Naphtalinreihe entstehenden Disulfide eignen sich zur Gewinnung sonst zuweilen schwer zugänglicher *Polysulfonsäuren*. Man verwandelt die Amidonaphtalinsulfosäuren nach Leuckart in Disulfidsulfonsäuren (s. o. Gr. XXIV, 1) und oxydiert diese mit **Permanganat.** Man erhält so z. B. *1,2-* oder *1,4-Naphtalindisulfosäuren*, auch Tri- und Tetrasulfonsäuren sind so darstellbar[5]).

Diphenyldiselenid wird durch konz. Salpetersäure zu *phenylseleniger Säure* (*Benzolseleninsäure*) oxydiert, durch Einleiten von **Chlor** in die wäßrige Suspension dagegen zu *Benzolselenosäure* $C_6H_5 \cdot SeO_3H$[6]). Die Diphenyldiselenid-dicarbonsäure läßt sich durch Permanganat in die *o-Selenobenzoësäure* $C_6H_4(COOH) \cdot SeO_3H$ überführen, durch Salpetersäure dagegen nur zur *o-Seleninbenzoësäure* $C_6H_4(COOH) \cdot SeO_2H$ oxydieren, die auch aus der Selenosäure durch Salzsäure unter Chlorentwicklung entsteht[7]).

Diphenylditellurid wird in der Wärme durch Salpetersäure oxydiert zu dem gemischten Anhydrid der Salpetersäure und *Phenyltellurinsäure*, woraus letztere durch Behandeln mit Alkali rein erhalten wird[8]).

Um ringförmige Sulfide zu Sulfosäuren aufzuspalten, müssen verhältnismäßig starke Oxydationsmittel angewandt werden. Pseudothiohydantoin läßt sich mit guter Ausbeute zur *Carbamidsulfonessigsäure* oxydieren, wenn man es in verdünnter Salzsäure (1,08) vorsichtig mit **Kaliumchlorat** behandelt[9]).



Ebenso wird der Diphenyläthylen-ψ-thioharnstoff zur *Diphenyltaurocarbaminsäure* aufgespalten[10]).

und in gleicher Weise der N-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff[11]).

---

[1]) Lukaschewicz, Z. *1868*, 641. [2]) Hinsberg, B. *41*, 2838 (1908).
[3]) Otto, A. *145*, 317 (1868); Otto und Pauly, B. *9*, 1639 (1876).
[4]) Autenrieth, A. *259*, 363 (1890).
[5]) Armstrong und Wynne, P. Ch. S. *1893*, 166; B. *27*, Ref. 80; Bayer u. Co., B. *26*, Ref. 955; D.R.P. 70296 (1892). [6]) Krafft und Stöcker, B. *39*, 2197 (1906).
[7]) Lesser und Weiß, B. *46*, 2643 (1913). [8]) Lederer, B. *48*, 1349 (1915).
[9]) Andreasch, B. *13*, 1423 (1880). [10]) Andreasch, M. *4*, 131 (1883).
[11]) Prager, B. *22*, 2993 (1889).

Der nicht substituierte Äthylen-*ψ*-thioharnstoff ist schon durch **Brom** zur *Taurocarbaminsäure* oxydierbar[1]), die entsprechende Benzylenverbindung indessen nicht[2]).

Sulfensäuren, wie die *α*-Anthrachinonsulfensäure $R \cdot S \cdot OH$ werden durch den **Luftsauerstoff**, rascher durch **Ferricyankalium** zu Sulfinsäure oxydiert[3]).

6. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren, Sulfochloriden und Disulfonen.

Zur Gewinnung der *Sulfonsäuren* und *Polysulfonsäuren* eignen sich besonders die nach Gattermann[4]) leicht zugänglichen Sulfinsäuren. Diese werden in alkalischer Lösung glatt durch **Permanganat** oxydiert. Man filtriert vom Braunstein ab und dampft bis zur Krystallisation des sulfosauren Salzes ein. Man kann auf diese Weise auch viele Polysulfonsäuren gewinnen, die nicht durch direkte Sulfurierung zugänglich sind, besonders in der Naphtalinreihe. So z. B. die *Naphtalindisulfosäure* aus der Naphtionsäure bzw. 1,4-Sulfinsulfonsäure; die 1-Sulfin-2-sulfonsäure und die 8-Sulfin-1,4-Disulfosäure geben *Naphtalin-1,2-disulfosäure* und *1,4,8-Trisulfosäure*[5]). Übrigens gehen die Sulfinsäuren schon bei längerem Liegen an der Luft in *Sulfosäuren* über[6]). Sulfinsäureester gehen in essigsaurer Lösung durch Permanganat leicht und glatt in *Sulfonsäureester* über[7]).

Die in Form ihrer schwer löslichen Ferrisalze sehr leicht durch Eisenchlorid quantitativ abscheidbaren Sulfinsäuren werden in Sodalösung durch **Natriumhypochlorit** zu *Sulfochloriden* oxydiert[8]), oder einfacher durch Einleiten von Chlor in die Lösung der Natriumsalze.

Gewisse aromatische Sulfinsäuren gehen in Eisessig durch feingepulvertes **Kaliumpermanganat** in *Disulfone* $R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R$ über, wenn man für ständiges Kühlen und Schütteln sorgt. In der Hauptmenge bilden sich aber daneben stets die Sulfosäuren. p-Xylolsulfinsäure gibt 17%, p-Toluolsulfinsäure bis zu 40% des Disulfons[9]).

Benzolseleninsäuren $C_6H_5 \cdot Se\,O_2H$ lassen sich ebenfalls durch Permanganat zu Benzolselenosäuren $C_6H_5 \cdot Se\,O_3H$ oxydieren[10]).

XXV. Oxydation von Phosphor-, Arsen-, Antimonverbindungen.

1. Oxydation primärer Phosphine zu Phosphinsäuren, phosphinigen Säuren, Phosphoverbindungen, ebenso der Arsine und der Arsenoverbindungen.

2. Oxydation primärer Chlor-phosphine und -arsine zu Oxychloriden und Säuren und der phosphinigen Säuren zu Phosphinsäuren. (S. 171.)

[1]) Gabriel, B. *22*, 1142 (1889). [2]) Gabriel, B. *28*, 1034 (1895).
[3]) Fries, B. *45*, 2971 (1912); *52*, 2184 (1919).
[4]) Gattermann, B. *32*, 1136 (1899).
[5]) Gattermann, B. *32*, 1153 (1899).
[6]) Otto und Ostrop, A. *141*, 365 (1867) und *142*, 92 (1867).
[7]) Otto und Rössing, B. *19*, 1224 (1886).
[8]) Thomas, Soc. *95*, 342 (1909). [9]) Hilditch, Soc. *93*, 1524 (1908).
[10]) Pyman, Soc. *115*, 166 (1919).

3. Oxydation sekundärer Phosphine und Arsine zu Phosphin- und Arsinsäuren. (S. 172.)

4. Oxydation tertiärer Phosphine und Arsine zu Oxyden. (S. 173.)

5. Oxydation homologer aromatischer Phosphine usw. zu Carbonsäuren. (S. 173.)

1. Oxydation primärer Phosphine zu Phosphinsäuren, phosphinigen Säuren, Phosphoverbindungen, ebenso der Arsine und der Arsenoverbindungen.

Die Oxydation aliphatischer primärer Phosphine zu Phosphinsäuren gelingt sehr leicht bei der Einwirkung **starker Salpetersäure.** Methylphosphin gibt *Methylphosphinsäure*[1]).

$$CH_3PH_2 \rightarrow CH_3PO(OH)_2.$$

Isoamylphosphin liefert unter Feuererscheinung *Isoamylphosphinsäure*[2]). Aromatische Phosphine gehen zunächst beim einfachen Zuleiten von **Sauerstoff,** unter Kühlung durch kaltes Wasser, in niedere Oxydationsprodukte über. Phenylphosphin wird zu *phenylphosphiniger Säure*, die ebenso weiter oxydierbar ist (s. u.)[3]).

$$C_6H_5 \cdot PH_2 + O_2 = C_6H_5 \cdot PO_2H_2 + O = C_6H_5 \cdot PO(OH)_2.$$

Die primären aromatischen Arsine gehen durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure ebenfalls in Säuren über. Phenylarsin läßt neben anderen Produkten *Phenylarsinsäure* entstehen[4]).

$$C_6H_5AsH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2.$$

Das aliphatische Methylarsin $CH_3 \cdot AsH_2$ liefert mit trocknem Sauerstoff momentan *Methylarsinoxyd* $CH_3 \cdot AsO$, mit feuchtem Sauerstoff langsam und mit Salpetersäure rasch *Methylarsinsäure*, ebenso mit **wäßriger Jodlösung** quantitativ dieselbe Säure[5]).

Die primären aromatischen Phosphine lassen sich nicht direkt zu *Phosphobenzolen* oxydieren, vielmehr entstehen diese Produkte nur durch Behandeln des Phosphins mit Phosphenylchlorid im Wasserstoffstrom[6]).

$$C_6H_5 \cdot PH_2 + PCl_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Dagegen scheinen sich die aromatischen Arsine an der Luft zu *Arsenobenzolen* zu oxydieren[7]), die ihrerseits leicht durch verschiedene Oxydationsmittel zu *Arsinoxyden* bzw. *Arsinsäuren* oxydiert werden können. So geht Benzylarsin an der Luft in *Benzylarsinsäure* über[8]) und die Arsenoverbindung des Anthrahydrochinons oxydiert sich in alkalischer Lösung fast augenblicklich unter Entfärbung zu reiner *Anthrachinon-arsinsäure*, in Sodalösung nur bis zum *Anthrachinon-arsinoxyd*[9]). Auch bei der Einwirkung von **Goldchlorid** ist die Oxydation von Arsenoverbindungen zu Arsinsäuren beobachtet worden. So geht Salvarsan dadurch in *Amino-phenolarsinsäure* über[10]). Be-

[1]) A. W. Hofmann, B. *5*, 106 (1872). [2]) Guichard, B. *32*, 1575 (1899).
[3]) Michaelis und Köhler, B. *10*, 810 (1877).
[4]) Palmer und Dehn, B. *34*, 3599 (1901).
[5]) Palmer und Dehn, B. *34*, 3597 (1901); Dehn, Am. *33*, 101 (1905).
[6]) Michaelis und Köhler, B. *10*, 812 (1877).
[7]) Palmer und Dehn, B. *34*, 3599 (1901). [8]) Dehn, Am. *40*, 113 (1908).
[9]) Benda, J. pr. *95*, 78 (1917). [10]) Ehrlich und Karrer, B. *48*, 1634 (1915).

handelt man die Phosphobenzole mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man *arylphosphinige Säuren*; konzentrierte Säure führt sie in *Arylphosphinsäuren* über[1]).

$$C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot PO_2H_2$$
$$C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5 + 2\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot PO(OH)_2.$$

2. Oxydation primärer Chlor-phosphine, -arsine und -stibine zu Oxychloriden und Säuren und der phosphinigen Säuren zu Phosphinsäuren.

Die Oxydation der primären Chlorphosphine $R \cdot PCl_2$ zu *Oxychloriden* $R \cdot POCl_2$ erfolgt immer so, daß man zunächst durch Chloreinwirkung $R \cdot PCl_4$ darstellt und dies mit Schwefeldioxyd, gemäß der Gleichung

$$R \cdot PCl_4 + SO_2 = R \cdot POCl_2 + SOCl_2$$

umsetzt. Die Produkte sind durch fraktionierte Destillation trennbar. Phosphenylchlorid liefert so z. B. *Phosphenyloxychlorid*[2]).

Phenylarsenoxychlorid kann in dieser Weise nicht dargestellt werden, sondern wird durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd gewonnen[3]).

Kocht man die Oxychloride längere Zeit mit Wasser, oder ebenso die direkt erhaltenen Tetrachloride, so erhält man beim Erkalten bzw. Eindampfen die *Phosphinsäuren* oder Arsinsäuren krystallinisch[4]). Die *Arsinsäuren* gewinnt man gut durch Oxydation der Chlorarsine in wäßriger Suspension durch **Chlor** bis zum Verschwinden der öligen Tropfen des Chlorarsins. Beim Eindampfen krystallisiert die *Arsinsäure* z. B. $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ aus[5]).

Auch die *Phenylstibinsäure* $C_6H_5SbO(OH)_2$ gewinnt man so, indem man das Phenylchlorstibin $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ in das Tetrachlorid überführt und dies durch verdünnte Natronlauge zerlegt[6]).

Bequemer und reiner gewinnt man die *Arsinsäuren* durch Oxydation der Arylchlorarsine **in Eisessig durch Wasserstoffsuperoxyd,** wobei immer chlorfreie Säuren entstehen[7]).

Um Dimethylanilinarsenoxyd in die Säure überzuführen, kann man es mit **Quecksilberoxyd** behandeln[8]), sehr leicht dagegen und quantitativ gewinnt man die *Dimethylamino-phenylarsinsäure* (*Dimethylatoxyl*) $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ durch Behandeln des Oxyds mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in natronalkalischer Lösung. Nachdem alles in Lösung gegangen, fällt man die Säure durch Essigsäure[9]). Ebenso läßt sich p-Aminophenyl-arsinoxyd zu *Arsanilsäure* oxydieren, auch durch **Jod** in schwach essigsaurer Lösung gelingt die Oxydation gut[10]). Durch Jod kann man auch Arsenoverbindungen direkt in Arsinsäuren überführen, ein Verfahren, das zur titrimetrischen Bestimmung des Salvarsans dient[11]).

---

[1]) Michaelis und Köhler, B. *10*, 813 (1877).
[2]) Michaelis und Kammerer, B. *8*, 1306 (1875).
[3]) Michaelis, B. *10*, 623 (1877).
[4]) Michaelis und La Coste, A. *201*, 203 (1880); Weller, B. *20*, 1721 (1887); Michaelis, A. *293*, 251 (1896). [5]) Michaelis und Lösner, B. *27*, 265 (1894).
[6]) Hasenbäumer, B. *31*, 2913 (1898).
[7]) Michaelis, A. *320*, 277 und 299 (1902).
[8]) Michaelis und Bruder, A. *320*, 295 (1902).
[9]) Michaelis, B. *41*, 1514 (1908); D. R. P. 200065 (1908).
[10]) Ehrlich und Bertheim, B. *43*, 921 (1910).
[11]) Gaebel, Ar. *249*, 241 (1911); Fleury, Bl. [4] *27*, 490 (1920).

Die aliphatischen Chlorverbindungen verhalten sich in vielen Stücken genau so bei der Oxydation wie die aromatischen. Aethylphosphorchlorür liefert, mit **Chlor und** dann mit **Wasser** behandelt, die *Äthylphosphinsäure*[1]). Die gechlorten Arsine oder Arsinoxyde der aliphatischen Reihe lassen sich durch **Silberoxyd** oder **Quecksilberoxyd** zu *Alkylarsinsäuren* oxydieren[2]).

Die arylphosphinigen Säuren werden leicht durch Oxydationsmittel zu *Arylphosphinsäuren* oxydiert, am einfachsten durch Erwärmen in einem **Luftstrom**[3]). Bei der dimethylamido-phenylphosphinigen Säure gelingt aber die Oxydation nicht in der gewöhnlichen Art; man behandelt daher eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes der Säure mit der berechneten Menge **Quecksilberchlorid,** erhitzt eine Zeitlang und fällt im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von dem Sulfid hinterläßt beim Eindunsten die allmählich erstarrende *Dimethylamino-phenylphosphinsäure*[4])

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\PO(OH)_2\end{cases}.$$

Gleichzeitiger Oxydation und Reduktion unterliegen die alkyl- wie arylphosphinigen Säuren beim Erhitzen für sich, indem sie neben primären Phosphinen (vgl. Reduktionsmethoden Gr. XXV) *Phosphinsäuren* liefern[5]):

$$3\,C_6H_5\cdot PO_2H_2 = C_6H_5\cdot PH_2 + 2\,C_6H_5PO(OH)_2.$$

3. Oxydation sekundärer Phosphine, Arsine und Stibine zu Phosphin-, Arsin- und Stibinsäuren.

Die Oxydation sekundärer aliphatischer wie aromatischer Phosphine zu Phosphinsäuren erfolgt sehr leicht durch **Salpetersäure**[6]) oder schon an der **Luft;** die der aromatischen wird so aber nur schwer vollständig und kann durch **Quecksilberoxyd** oder Salpetersäure zu Ende geführt werden[7]). Wie bei den primären Phosphinen gelingt hier der Zusammenschluß zweier Molekeln zu einem *Tetraphenyl-diphosphin* auch nicht durch direkte Oxydation. Diese durch Einwirkung von Diphenylphosphorchlorür auf Diphenylphosphin entstehende Verbindung $(C_6H_5)_2P\cdot P(C_6H_5)_2$ kann ebenfalls durch Salpetersäure leicht zu *Diphenyl-phosphinsäure* $(C_6H_5)_2PO\cdot OH$ oxydiert werden[8]).

Die diphenyl-phosphinige Säure zeigt beim Erhitzen genau dieselbe eigentümliche Spaltung in Phosphin und *Phosphinsäure* wie die Monophenylverbindung. Wenn man Diphenyl-phosphorchlorür mit Wasser oder Natronlauge zersetzt und erwärmt, so geht die Reaktion nach der Gleichung vor sich[9]):

$$2\,(C_6H_5)_2P\cdot OH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO\cdot OH.$$

Die sekundären Arsine der aliphatischen Reihe zeigen eine ungemein starke Verwandtschaft zum Sauerstoff. Dimethylarsin $(CH_3)_2AsH$ wird vom

[1]) Michaelis, B. *13*, 2174 (1880). [2]) Baeyer, A. *107*, 263 (1858).
[3]) Michaelis, A. *293*, 207 (1896).
[4]) Michaelis und Schenk, B. *21*, 1500 (1888); A. *260*, 20 (1890).
[5]) Michaelis und Köhler, B. *10*, 807 (1877); Guichard, B. *32*, 1575 (1899).
[6]) Hofmann, B. *5*, 109 (1872). [7]) Dörken, B. 21, 1508 (1888).
[8]) Dörken, B. *21*, 1509 (1888).
[9]) Michaelis und Gleichmann, B. *15*, 801 (1882).

Sauerstoff unter Feuererscheinung oxydiert. Unter den Produkten gemäßigter Einwirkung findet sich *Kakodyl* $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$, *Kakodyloxyd* $(CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2$ und *Kakodylsäure* $(CH_3)_2AsO \cdot OH$, welch letztere auch durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie **Chromsäure, Ferricyankalium** usw., immer entsteht[1]).

Das aromatische Diphenylarsin $(C_6H_5)_2AsH$ wird an der Luft fast augenblicklich zu *Diphenylarsinsäure* $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ und *Diphenyl-kakodyloxyd* $[(C_6H_5)_2As]_2O$ oxydiert[2]).

Um die **Diarylchlorarsine zu Diarylarsinsäuren**, z. B. $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$, zu oxydieren, übergießt man sie mit Wasser und leitet bei 60—70° einen starken Chlorstrom bis zur völligen Lösung des Chlorarsins ein. Man verdampft dann und übergießt den trockenen Rückstand mit Wasser, wobei die Säure krystallinisch wird[3]).

Diphenylstibinoxyd geht in alkohol.-alkalischer Lösung durch **Wasserstoffsuperoxyd** in *Diphenylstibinsäure* $(C_6H_5)_2SbO \cdot OH$ über[4]).

4. Oxydation tertiärer Phosphine, Arsine usw. zu Oxyden.

Die tertiären Phosphine und Arsine der aliphatischen Reihe oxydieren sich schon außerordentlich leicht an der **Luft;** auch durch **Salpetersäure** oder **Quecksilberoxyd** kann die Oxydation bewirkt werden[5]).

In der aromatischen Reihe lassen sich die Oxyde bzw. Oxydhydrate der tertiären Phosphine, Arsine und Stibine am bequemsten erhalten, wenn man letztere mit zwei Atomen **Brom** behandelt und die entstandenen Dibromide mit Natronlauge oder alkoholischem Kali zerlegt.

Oxydation des Triphenylphosphins. Man versetzt z. B. unter Wasser befindliches Triphenylphosphin (fünf Teile) mit vier Teilen Brom, kocht mit überschüssiger Natronlauge und krystallisiert das *Triphenyl-phosphinoxydhydrat* aus Alkohol um[6]).

Die Oxydation der Triarylphosphine läßt sich auch durch **Kaliumchlorat** und Salzsäure bewirken[7]).

Phenyl-diäthyl-phosphin geht am besten in *Phenyl-diäthyl-phosphinoxyd* über, wenn man es mit Quecksilberoxyd und Wasser kocht und das wäßrige Filtrat eindampft[8]). In dieser Weise wird auch am besten das Tetramethyl-phenylenaminphosphin in das Oxyd übergeführt, indem man es mit gepulvertem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt und das Produkt mit Äther auszieht, woraus das Oxyd $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \cdot PO(CH_3)_2$ in weißen Nadeln krystallisiert[9]).

5. Oxydation homologer aromatischer Phosphine usw. zu Carbonsäuren.

Die Oxydation der homologen Arylphosphinsäuren zu phosphorhaltigen Benzoësäuren läßt sich durch mehrtägiges Behandeln mit **Permanganat** bewirken.

---

[1]) Dehn und Wilcox, Am. *35*, 1 (1906).
[2]) Dehn und Wilcox, Am. *35*, 1 (1906).
[3]) Michaelis und Weber, A. *321*, 151 (1902).
[4]) H. Schmidt, A. *421*, 174 (1920).
[5]) Cahours und Hofmann, A. *104*, 18 (1857); Landolt, A. *89*, 325 (1854).
[6]) Michaelis und v. Soden, A. *229*, 306 (1885); Philips, B. *19*, 1032 (1886); Michaelis und Genzken, A. *242*, 174 (1887).
[7]) Michaelis und La Coste, B. *18*, 2120 (1885).
[8]) Michaelis, A. *293*, 283 (1896). [9]) Michaelis u. Schenk, A. *260*, 22 (1890).

Oxydation von Tolyl-phosphinsäure zu Benzo-phosphinsäure. Man löst z. B. 10 g Tolylphosphinsäure $C_6H_4(CH_3)\cdot PO_3H_2$ in 1 l Wasser, versetzt bis zur alkalischen Lösung mit Kalilauge und gibt bei 50° langsam 18,4 g Permanganat, in Wasser gelöst, hinzu, das 6—8 Tage einwirken muß. Da die nunmehr filtrierte Lösung beim Behandeln mit Säuren nur sehr schwer zerlegbare saure Kalisalze liefert, so wird sie am besten mit Salzsäure und dann noch einige Male mit Wasser eingedampft und der staubtrockene Rückstand mit viel heißem Alkohol ausgekocht, woraus beim Erkalten die *Benzophosphinsäure* $C_6H_4(COOH)\cdot PO_3H_2$ ausfällt[1]).

Um Tritolyl-phosphinoxyd $[C_6H_4(CH_3)]_3PO$ zu *Tribenzo-phosphinsäure* $PO(C_6H_4\cdot COOH)_3$ zu oxydieren, muß **Chromsäure in Eisessiglösung** angewandt werden.

Darstellung von Tribenzo-phosphinsäure. Zehn Teile des Oxyds in 300 Teilen Eisessig gelöst wird bei 40—50° mit 20 Teilen Chromsäure in 200 Teilen Eisessig ca. 10 Tage behandelt. Alsdann wird unter Zusatz von etwas Alkohol zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Natronlauge erwärmt, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wird in Alkohol gelöst, mit 2 Vol. heißem Wasser versetzt und nach 12 Stunden vom Harz abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt nach dem Verdunsten des Alkohols die Säure feinkörnig aus[2]).

Die p-Tolylarsinsäure $C_6H_4(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$ läßt sich ebenso wie die Tolylphosphinsäure zur *Benzarsinsäure* $C_6H_4(COOH)AsO(OH)_2$ oxydieren[3]), viel besser und rascher gelangt man jedoch zum Ziele, wenn man mit **verdünnter Salpetersäure unter Druck** oxydiert[4]).

Darstellung von Benzarsinsäure aus p-Tolylarsinsäure. Man erhitzt 3 g p-Tolylarsinsäure mit 40 g Salpetersäure (1,2) im Rohr 12 Stunden auf 150°, verdampft den Rohrinhalt auf dem Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um.

Die homologen Acetamino-arsinsäuren (Acet-arsanilsäuren) werden am besten in alkalischer Lösung durch **Permanganat** zu *Acetamino-benzarsinsäuren* oxydiert[5]).

Um mehrere Methyle in verschiedenen Benzolkernen oder auch demselben Kern zu oxydieren, kann man sich auch der Permanganatmethode bedienen, da aus dem Filtrat vom Braunstein die neuen Säuren, *Dibenzarsinsäure* $AsO\cdot OH(C_6H_4\cdot COOH)_2$ und *Tribenzarsinsäure* $As(OH)_2(C_6H_4\cdot COOH)_3$ durch Salzsäure direkt fällbar sind[6]). Rascher freilich führt auch hier das Oxydationsverfahren mit Salpetersäure zum Ziel.

Phenyl-dipeudocumyl-arsin $C_6H_5\cdot As\cdot(C_6H_2[CH_3]_3)_2$ (2 g) wird z. B. mit 4,7 g Salpetersäure (1,2) 12 Stunden auf 120—180° erhitzt. Die ausgeschiedene Säure wird in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure eben ausgefällt und dies zweimal wiederholt. Zuletzt krystallisiert man die *Phenyl-dixylyl-arsinoxyd-dicarbonsäure* $C_6H_5\cdot AsO\left(C_6H_2\begin{smallmatrix}(CH_3)_2\\COOH\end{smallmatrix}\right)_2$ aus heißem verdünnten Alkohol um[7]).

Mit der doppelten Menge Salpetersäure erhält man aus demselben Arsin die *Phenyl-ditolyl-arsinoxyd-tetracarbonsäure* $C_6H_5\cdot AsO\cdot\left(C_6H_2\begin{smallmatrix}CH_3\\(COOH)_2\end{smallmatrix}\right)_2$ und mit 16 g Salpetersäure der gleichen Konzentration die *Triphenyl-arsinoxyd-hexacarbonsäure*[8]) $C_6H_5\cdot AsO[C_6H_2(COOH)_3]_2$.

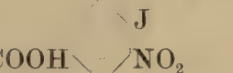
---

[1]) Michaelis und Paneck, B. *14*, 405 (1881); Michaelis, A. *293*, 277 (1896).
[2]) Michaelis, A. *315*, 92 (1901). [3]) La Coste, A. *208*, 4 (1881).
[4]) Michaelis, A. *320*, 303 (1902). [5]) Kahn und Benda, B. *41*, 3859 (1908).
[6]) La Coste, A. *208*, 28 (1881). [7]) Michaelis u. Rotter, A. *321*, 233 (1902).
[8]) Dieselben, A. *321*, 234 (1902).

Oxydiert man die Tolylborsäure mit Permanganat nach der oben angegebenen Weise, so fällt Salzsäure aus dem Filtrat *p-Borbenzoësäure*[1]) $COOH \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$.

XXVI. Oxydation von Jodverbindungen.

Um die aromatischen Jodverbindungen zu Jodosoverbindungen zu oxydieren, bedient man sich für gewöhnlich der Jodidchloride, die mit verdünnter Natronlauge sich alsbald zu *Jodosobenzolen* umsetzen[2]). In gewissen Fällen gelingt indessen auch die direkte Oxydation, nämlich bei den Jodbenzoësäuren, in denen das Jod zur Carboxylgruppe in o-Stellung steht. So geht die o-Jodbenzoësäure durch **rauchende Salpetersäure** bei höchstens 50° in *o-Jodosobenzoësäure* $C_6H_4\begin{matrix}JO\\COOH\end{matrix}$ über[3]). Besser gelingt die Oxydation durch Kochen mit **Permanganat** in schwefelsaurer Lösung[4]), während in alkalischer Lösung die *o-Jodobenzoësäure* $C_6H_4\begin{matrix}JO_2\\COOH\end{matrix}$ entsteht[5]). m- und p-Jodbenzoësäure werden durch die genannten Oxydationsmittel nicht in Jodosobenzoësäuren übergeführt, ebensowenig wie andere nicht in o-Stellung gejodete Säuren[6]). Auch die p-Jodphenyl-arsinsäure wird nicht direkt zur Jodososäure oxydiert, doch geht sie durch Hypochlorit (vgl. unten) in die *Jodophenyl*arsensäure über[7]). Andererseits kann die Nitrojodbenzoësäure der Formel



durch Salpetersäure in eine *Nitro-jodosobenzoësäure* übergehen, die dann durch Permanganat in saurer Lösung zur *Jodosäure* oxydierbar ist[8]).

Der Regel entsprechend wird auch Jodterephtalsäure durch Salpetersäure in *Jodoso-terephtalsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{COOH} \cdot \overset{(2)}{JO} \cdot \overset{(4)}{COOH}$ übergeführt[9]).

Der Übergang der Jodosobenzols in *Jodobenzol* wird entweder bewirkt durch Selbstoxydation beim Erhitzen mit Wasser[10])

$$2\,C_6H_5 \cdot JO = C_6H_5 \cdot JO_2 + C_6H_5J,$$

oder rationeller, indem man das Jodidchlorid oder die Jodosoverbindung mit einer **Hypochloritlösung** oder freier **unterchloriger Säure** turbiniert[11]).

---

[1]) Michaelis und Richter, A. *315*, 33 (1901).
[2]) Willgerodt, B. *25*, 3494 (1892).
[3]) V. Meyer, und Wachter B. *25*, 2632 (1892); Höchster Farbwerke, D. R. P. 68574 (1892).
[4]) V. Meyer und Askenasy, B. *26*, 1358 (1893).
[5]) V. Meyer und Hartmann, B. *26*, 1727 (1893).
[6]) Kloeppel, B. *26*, 1733 (1893). [7]) Karrer, B. *47*, 96 (1914).
[8]) Allen, B. *26*, 1739 (1893). [9]) Abbes, B. *26*, 2951 (1893).
[10]) Willgerodt, B. *26*, 358, 1310 (1893).
[11]) Willgerodt, B. *29*, 1568 (1896); Willgerodt und Rampacher, B. *34*, 3670, 3682 (1901).

Darstellung und Wirkungswert der Hypochlorite. *Die ältere Darstellung der Hypochlorite durch Einleiten von Chlor in 10%ige Natronlauge und nachherige Titration der Lösung durch arsenigsaures Natrium ist von Gräbe*[1]) *in der Weise verbessert worden, daß sich eine Gehaltsbestimmung erübrigt, indem man bei Anwendung von Natriumchlorat oder besser Permanganat von vornherein ihren Gehalt berechnet. Hypochlorit ist wegen der sehr viel größeren Haltbarkeit dem Hypobromit vorzuziehen; die Lösungen halten sich besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge tagelang unverändert im Dunkeln. Das aus 50 g Kaliumpermanganat und 300—330 ccm Salzsäure (1,17) gewonnene Chlor (55 g, 2 Atome) wird in eine Lösung von 100 g Ätznatron (95 bis 96%, 3 Molekel) in 900 Teilen Wasser unter Wasserkühlung eingeleitet und das Volumen nachher auf 1 l gebracht. 100 ccm davon enthalten also 5,5 g bleichendes Chlor oder 5,78 g Natriumhypochlorit oder 1,24 g Sauerstoff.*

Freie unterchlorige Säure *stellt man außer nach Reformatzky*[2]) *mittels Quecksilberoxyd und Chlor bequem dar durch Zusatz von Borsäure zu einer Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt*[3]). *Noch bequemer erhält man eine solche Lösung, indem man 50 g Natriumbicarbonat mit 600 ccm Wasser übergießt und unter Eiskühlung Chlor einleitet, bis das Bicarbonat gerade verschwunden ist, was man daran erkennt, daß eine Probe beim Erwärmen mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr gibt. Der Gehalt der Lösung wird dann durch Titration bestimmt; sie enthält neben freier unterchloriger Säure nur noch Kochsalz*[4]).

Die Jodkohlenwasserstoffe lassen sich auch sehr gut direkt durch **Carosche Säure** zu Jodokörpern oxydieren[5]) oder durch konz. **Chlorsäure**[6]).

Oxydation von Jodbenzol zu Jodobenzol. 13,1 g Jodbenzol mit 99 ccm Carosscher Säure (56 g $K_2S_2O_8$, 60 g konzentrierter Schwefelsäure, 90 g Eis) 2½ Stunden geschüttelt, ergibt quantitativ *Jodobenzol.* Ebenso o-m-p-Jodtoluol.

XXVII. Oxydation von Cyanverbindungen.

Die einfachste Cyanverbindung, die Blausäure, läßt sich in Form von Cyankalium oder Ferrocyankalium durch verschiedene Oxydationsmittel leicht in *Cyansäure* überführen, und zwar durch **Natriumhypochlorit**[7]), **Kaliumbichromat**[8]) oder **Kaliumpermanganat**[9]).

Zur Darstellung erhitzt man 200 g absolut wasserfreies Ferrocyankalium mit 150 g Kaliumbichromat in eiserner Schale, wobei die schwarz werdende Masse nicht schmelzen und sich kein Ammoniak entwickeln darf. Dann kocht man das noch warme Pulver mit 900 ccm Alkohol von 80% und 100 ccm Methylalkohol aus, läßt das Kaliumcyanat auskrystallisieren und zieht mit dem Filtrat die schwarze Masse noch 5—6 mal ebenso aus. Ausbeute 80—90 g. Die alkoholische Mutterlauge kann noch auf Harnstoff verarbeitet werden.

Von den Abkömmlingen der Blausäure lassen sich anscheinend nur die aliphatischen Isonitrile oxydieren, die beim Behandeln mit **Quecksilberoxyd** *Isocyansäureester* liefern[10]). Phenylcarbylamin kann durch Behandeln mit Schwefel in Phenylsenföl übergeführt werden, das mit Quecksilberoxyd dann Phenylcyanat ergibt[11]).

---

[1]) Gräbe, B. *35*, 2753 (1902). [2]) Reformatzky, J. pr. *40*, 396 (1889).
[3]) Baeyer und Lauch, B. *18*, 2287 (1885); Bamberger, A. *288*, 81 (1895).
[4]) Wohl und Schweitzer, B. *40*, 94 (1907).
[5]) Bamberger und Hill, B. *33*, 533 (1900).
[6]) Datta und Chondhury, Am. *38*, 1079 (1916); C. 1916, II, 566.
[7]) Reychler, Bl. [3] *9*, 427 (1893).
[8]) Gattermann, B. *23*, 1224 (1890); Erdmann, B. *26*, 2442 (1893).
[9]) Ullmann und Uzbachian, B. *36*, 1806 (1903).
[10]) Gautier, A. *149*, 313 (1869). [11]) Kühn u. Liebert, B. *23*, 1536 (1890).

Tabellarische Übersicht der Oxydationsmittel.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Acetylsuperoxyd *Darstellg.* 146.	Oxyd. von Diphenylamin 146.
Äthylnitrit *Darstellung* 9.	Mesitol → Oxymesitylenaldehyd 9. Abbau von Propenylverbb. zu Aldehyden 129.
Alloxan	α-Aminosäuren → Aldehyde 123.
Amylnitrit *Darstellg.* 39.	CH : NOH → CHO 38. Verknüpfung von N-atomen 86. Mesoanthramin → Dianthrondiimin 96. Hydrazone → Hydrotetrazone 99. (+ Acetylchlorid): NH · NH → N : N 159.
Antimonpentachlorid	Aminoanthrachinon → Flavanthren 98.
Arsensäure	CH → C · OH 54. Hydroxylierung von Chinonen 59, 60.
Azodicarbonester	Hydrochinon → Chinon 65.
Bakterium xylinum	CHOH → CO 47.
Bariumpermanganat	NCH_3 → NH 19.
Benzaldehydnitrat *Darstellung* 43.	Borneol → Campher 43. Anthracen → Anthrachinon 63.
Benzoylhydroperoxyd *Darstellg.* 113.	Addition von O und von 2 OH an Olefinverbb. 112. Oxyd. tert. aromat. Basen 146.
Benzoylnitrat	NH · NH → N : N 158. 2 SH → S · S 162.
Benzoylperoxyd	Darst. 146. Oxydation von Diphenylamin 146.
Bleinitrat	Ar · CH_2 Cl → Ar · CHO 23.
Bleioxyd	Dehydrierung hydroaromatischer bzw. alicyclischer Verbindungen 75. Ringbildung (C → N) 86. Verknüpfung von Methylenkohlenstoffatomen 90, von aromatischen Resten 93. Aminodiphenylamin → Phenazin 101.
Bleisuperoxyd *Wirkungswert* 71.	Nitrotoluol → Nitrobenzylalkohol 6. CH_2OH → CHO 23. (+ H_2SO_4): CHO → COOH 23. (+ Eisessig): CH_2 → CHOH 35. (+ HCl): CHOH → CO 46. (+ HCl oder H_2SO_4): CH → C(OH) 55. Anthracen → Anthranol (Oxanthron) 57. (+ H_2SO_4): CH → CO 62. Anilin → Chinon 64. Phenole → Chinone 65. Chinizarin → Anthradichinon 67. Anilin → Azobenzol und Phenylchinondiimid (u. Analoga) 67. Diamine → Chinondiimine 68. Diphenole → Diphenochinone 71. Amphinaphtochinon 72. Stilbenchinone 73. Dehydrierung von hydrierten Purinen 82. Indigo → Dehydroindigo 84. Verknüpfung aromatischer Reste

97. Anilin → Azophenin 100. Hydrazine → Tetrazone 104. Sekund. arom. Amine → Tetraarylhydrazine 105. Abbau $R \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot COOH$ 117. (+ Eisessig oder H_3PO_4): Abbau der α-Oxysäuren zu Aldehyden 122, 123. α-Aminosäuren → Aldehyde 123. (+ Essigsäure): $R \cdot CO \cdot COOH \rightarrow R \cdot COOH$ 126. (+ H_2SO_4): Naphtalin → Phtalsäure 134. (+ Ätzkali): Chrysen → Chrysensäure 135. NHOH → NO 149. $NH \cdot NH \rightarrow N : N$ 158.

Bleitetraacetat *Darstellg.* 67. — Chinizarin → Chinizarinchinon 67.

Braunstein — Alkylbenzole → Aldehyde 7. Diphenylmethanderivate 7. $CH_2OH \rightarrow CHO$ 23. $CH \rightarrow C(OH)$ 55, 59, 60. Stilbenchinon 73. Verknüpfung von CH_3 und C_6H_5 93. Verknüpfung aromatischer Reste (Benzidinfarbstoffe) 97. Abbau der α-Oxysäuren → Aldehyde 122. Naphtalin → Phtalsäure 134.

Brom — (+ Soda): $CH_2OH \rightarrow CHO$ (in mehrwertigen Alkoholen) 25. (+ Alkali): Amine → Nitrile 28. (Allein): Dialdehyde → Aldehydsäuren 31. (+ Soda): CHO → COOH 32. Aminoaldehyde → Säuren 33. $CH_2 \rightarrow CO$ 37, 40. Glycole → Diketone 47. Oxysäuren → Ketosäuren 49, 50. $CH \rightarrow C(OH)$ 61. $CH \rightarrow CO$ 62. N-Alkylindol → Pseudoisatin 63. Phenoxazine → Phenazoxoniumsalze 70. Thiodiphenylamine → Phenaz-thioniumsalze 70. Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 74, 75, 76; hydrierter Basen 79, 80, 81. Pyrazoline → Pyrazole 83. Verknüpfung aromatischer Reste 95. Harnsäure → Harnsäureglycol 108. (+ Alkali): Abbau $R \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH_2$ 114. (Desgl.): Oxime → Peroxyde 153. (Allein): $NH \cdot NH \rightarrow N : N$ 160. $2\,SH \rightarrow S \cdot S$ 162. Selenophenole → Diselenide 162. Mercaptane → Sulfobromide 164. CS → CO 165. $> S \rightarrow SO$ 167. $> S \rightarrow SO_3H$ 169. Tertiäre Phosphine, Arsine, Stibine → Oxyde 173.

Bromsäure — Anilin → Dianilino-chinon-monanil und Analoga 100.

Calciumpermanganat — $CH_3 \rightarrow COOH$ 16.

Camphernitrat *Darstellg.* 43. — Borneol → Campher 42.

Carosche Säure — vgl. **Sulfomonopersäure.**

Cerdioxyd — (+ H_2SO_4): Alkylbenzole → Aldehyde 8.

Chinon — Alkohole → Aldehyde (Sonnenlicht) 22. Hydrazine → Tetrazone 105. α-Aminosäuren → Aldehyde 123.

Chlor *Wirkungswert d. Chlorwassers* 43. — $CH_3 \rightarrow COOH$ 15. $CHOH \rightarrow CO$ 42. $CH \rightarrow CO$ 62. C(OH) → CO (Chinone) 65. Bildung von Diphenochinonderivaten 72. Dihydrotetrazine → Tetrazine 81. Verknüpfung aromatischer Reste 94, 95. NHOH → NO 149. Mercaptane → Sulfochloride 164. Se-Se → SeO_3H 168. — AsO →

· $AsOCl_2$ 171. — PCl_2, — $AsCl_2$, — $SbCl_2$ → — $PO(OH)_2$, — $AsO(OH)_2$, — $SbO(OH)_2$ 171.

Chloranil *Darstellg.* 64. Leukoverbindungen → Farbstoffe 55.

Chlorkalk vgl. **Hypochlorite.**

Chlorsäure und Salze CH → C(OH) 59. (Chlorat + $MgCl_2$): Anthracen → Anthrachinon 63. C(OH) → CO, $C(NH_2)$ → CO 64. (+ $MgCl_2$): Anilin → Anilinschwarz 69. > S → SO_3H 168. Tertiäre Phosphine → Oxyde 173. Jodbenzol → Jodobenzol 176.

Chlorschwefel CH_2 → CO 40.

Chromsäure und Salze *Wirkungswert und Darstellung der Beckmannschen Mischung* 41. Alkylbenzole → Aldehydacetate (bei Gegenwart von Acetanhydrid und konzentrierter H_2SO_6) 8. Ar · Alk → Ar · COOH 12, 13. Alkylchinoline → Carbonsäuren 17. Alkylpyrazole → Carbonsäuren 18. Alkylchinazoline → Carbonsäuren 18. Alkohole → Aldehyde 20. CH_2 · NH → CH : N 24. CH_2OH → COOH 26. CH_2 → CO (aromatisch) 36, 37, 38. CHOH → CO 41—44. CH → C(OH) 53. CH → CO 63, 64. $C(NH_2)$ → CO 64. C(OH) → CO 65. Anilin → Anilinschwarz 69. Indoaniline 71. Benzidin → Diphenochinonderivate 72. Dehydrierung von Hydropyridazinen 80. Indanthren → Anthrachinonazin 82. Benzaldiacetophenon → Triphenylpyryliumsalze 85. Ringbildung (N → N) 86. Sulfurylindoxyl → Sulfurylindigo 92. Verknüpfung aromatischer Reste 94, 95. Safraninbildung 103. o-Aminoazobenzol → Phenylazimidobenzol 106. Abbau R · CH_2 · CH_2OH → R · COOH 114. Abbau R · CH_2 · COOH und R · CH_2 · CH_2 · COOH → R · COOH 117. Abbau der Methylketone 119. Abbau R · CO · COOH → R · COOH 127. Abbau Ar · CH_2 · CO · COOH → Ar · CHO 127. Sprengung von Doppelbindungen 129. C_6H_5 → COOH 132. Naphtalin → Phtalsäure 134, 135. Phenanthren oder Phenanthrenchinon → Diphensäure 135. Menthon → β-Methyladipinsäure 139. Acenaphten → Naphtalsäure 141. NHOH → NO 149. NHOH → N : NO 153. NO → NO_2 154. NH · NH → N : N 158, 159, Azo- → Azoxyverbb. 161. > S → SO 166. > S → SO_2 167. > AsH → AsO · OH 173. Tritolylphosphinoxyd → Tribenzophosphinsäure 174.

Chromylchlorid *Darstellung* 7. Alkylbenzole → Aldehyde 6. CH_2 → CO 36. CH → CO 62.

Elektrolyt. Oxydation 8. **Sauerstoff.**

Eisensalze 8. **Ferrisalze.**

Ferricyankalium *Wirkungswert* 45. CH_3 → COOH 12, 15, 18. Oxydihydrobasen → Ketobasen (CHOH → CO) 45. Benzolderivate → Phenole 56. Dehydrierung hydrierter Benzolcarbonsäuren 71. Dehydrierung hydrierter Basen 80, 81, 83. Ringbildung (N → N) 86. Verknüpfung von CH_2-Gruppen 92. Verknüpfung von

	Acetylengruppen 92; aromatischer Reste 96. Thiazolbildung 103. Verknüpfung von N-atomen 104. NHOH → NO 146. Oxime → Peroxyde 152. NO → NO_2 154. NOH → NOOH 155. Aliphatische und alicyclische Hydrazine → Kohlenwasserstoffe 137. Diacylhydrazide → Azodiacyle 160. S · OH → SO_2H 169. : AsH → AsO · OH 173.
Ferrisalze	$CH_2 \cdot NH$ → CH : N 24. $CH \cdot NH_2$ → CO 37. CH : NOH → CHO 38. CH → C(OH) 55. C(OH) → CO (Chinone) 65. Phenoxazine → Phenazoxoniumsalze 70. Thiodiphenylamine → Phenazthioniumsalze 70. Diphenochinonderivate 72. Stilbenchinone 78. Menthenon → Thymol 76. Dehydrierung hydrierter Basen 81, 82, 83. Benzaldiacetophenon → Triphenylpyrylsalz 85. Pyrazolon → Pyrazolblau 89. Verknüpfung von Methylengruppen 90. Indoxyl → Indigo 90. Analoga dazu 92. Verknüpfung aromatischer Reste 94, 96. Diamine → Phenazine, Anilin → Dianilino-chinon, o-Amino-diphenylamin → Indulin, Phenazinbildungen 100. Methylenblaubildung 103. Hydrazine → Tetrazone 104. Addition von Hydroxylen 108. Abbau der α-Oxysäuren → Aldehyde 123. NHOH → NO 149. Phenylhydrazoaldoxime → Azoverbindungen 159. Sulfhydrate → Disulfide 162.
Formaldehyd *oder* **Hexamethylentetramin**	bas. Alkohole → bas. Aldehyde und Ketone 22, 45. CH_2Br → CHO 22. C : NOH → CO 39.
Hefe	:CH (NH_2) → CO 37. R · CH(NH_2) · COOH → R · CH_2OH 123.
Hydroxylamin	CO · CH_2NH_2 → CO · CHO (bzw. C : NOH · CH : NOH) 26. CHOH → CO 50. C(OH) → CO (Chinone) 65. Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 77. Verknüpfung aromat. Reste 96. 2 SH → S · S 162.
Hypobromite u. unterbrom. Säure (vgl. auch Brom)	CH → CO 63. Addition von Hydroxylen an C : C 107. Abbau R · CO · NH_2 → R · NH_2 114. Abbau der Methylketone 120. R · CO · COOH → R · COOH 127. Diacylhydrazide → Azodiacyle 160.
Hypochlorite u. unterchlorige Säure *Darstellg. und Wirkungswert* 176.	CHO → COOH 30. CH : N → CO · NH (ev. bei Gegenwart von Kobaltnitrat) 61. Aminophenole → Chinonchlorimine 62f. Diamine → Dichlorimine 68. Indophenole 70. Indoaniline 71. Benzidin → Diphenochinonderiv. 72. Verknüpfung von Methylgruppen 88. Alizarin → Tetraoxydianthrachinonyl 95. Naphtazinbildung, Anilin → Aminodiphenylamin 101. Anilin → Azobenzol 103. Abbau R · CO · NH_2 → R · NH_2 115. Abbau der Methylketone 120. α-Aminosäuren → Aldehyde 123. Hexonsäureamide → Pentosen 125. Sprengung von Doppelbindungen 129. Aufspaltung ringförmiger Diketone 138. Oxime → Peroxyde 152. o-Nitramine → Peroxyde (Furoxane) 153. Aldoxime → Azoxime 152. NO → NO_2 153. Diacylhydrazide →

	Azodiacyle 160. $>$ S → SO 166. SO_2H → SO_2Cl 169. Jodoso- → Jodoverbindungen 175.
Isatin	α-Aminosäuren → Aldehyde 123.
Jod	(+ Alkali): Glucose → Gluconsäure 33. $>$ CH · NH_2 → CO 37. C(OH) → CO (Chinone) 65. Entziehung von Wasserstoff 74. Dehydrierung hydrierter Basen 78. Ringbildung (N → N) 86. Verknüpfung von Methylengruppen 89. Indol → Indigo 91. (+ Natriumäthylat): Hydrazone → Osazone 99. → Tetrazoline 100. (+ Soda): Oxime → Peroxyde 151. Phenylhydrazin → Jodbenzol 157. Diacylhydrazide → Azodiacyle 160. Mercaptane → Disulfide 162f. As · As → AsO_3H_2 170.
Kalihydrat, Kalischmelze *Verfahren* 16.	Homologe Phenole → Oxysäuren 16. N · CH_3 → NH 19. CH_2OH → COOH 26, 27. CHO → COOH 30, 33. Nitrobenzol → Nitrophenol 57. Hydroxylierung von Chinonen 58. Abbau R · CH_2 · COOH → R · COOH 118. R · CO · CH_3 → R · COOH 121. Sprengung von Doppelbindungen 127. Naphtalinderivate → Phtalsäure 135.
Kaliumnitrat	(+KOH): Aminoanthrachinon → Indanthren 102.
Kaliumpersulfat	vgl. **Persulfate.**
Kaliumpermanganat	vgl. **Permanganate.**
Königswasser	Phenol → Chloranil 64.
Kontaktsubstanzen	(Katalytischen Zerfall bewirkend) Metallspäne: CH_2OH → CHO 21. **Kupfer:** prim. Amine → Nitrile 28. **Nickel:** Borneol → Campher 43. **Palladium:** Hydrochinon → Chinon 65. Hexamethylen → Benzol 76, 77. Dihydroanthracen → Anthracen usw. 71. **Nickel:** Dehydrierungen hydrierter Basen 77. **Kupfer** 84. **Platin:** Dibenzyl → Stilben + Anthracen usw. 87. Benzol → Diphenyl und Analoga 93. **Aluminiumchlorid:** Benzol → Diphenyl usw., Verknüpfung aromat. Reste 97. **Palladium:** NH · NH → N : N 158.
Kupferoxyd	CHOH → CO 42.
Kupfersalze *Darstellung u. Wirkung Fehlingscher Lösung* 48.	Ar · CH_2 · Cl → Ar · CHO 23. CO · CH_2OH → CO · CHO 26. Oxydat. der Zuckerarten 33. $>$ CH · NH_2 → CO 37. CHOH → CO 48. Diamine → Chinondiimine 70. Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 75, 78. Dehydrierung hydrierter Basen 80. Hydrazine → Hydrazone 84. Verknüpfung von CH_2-Gruppen 90. Abbau von Zuckerarten 121. α-Oxysäuren → Aldehyde 122. Hydrazine → Kohlenwasserstoffe 157. → Halogenbenzole 157. NH · NH → N : N 158. Sulfhydrate → Disulfide 162.
Magnesiumpermanganat *Wirkung* 11.	
Mangandioxydsulfat *Darst.* 7.	Alkylbenzole → Aldehyde 7. → Carbonsäuren 12. CH_2OH → CHO 20. CHOH → CO 42.

Manganisalze (Ammonium-mangan-alaun) *Darstellung* 7.
Alkylbenzole → Aldehyde 7. CH → CO 63.

Manganate
Naphtalin → Phtalonsäure, Phtalsäure 134.

Methylphenyl-hydrazin
CH_2OH → CHO 26.

Natriumhydrat (Natronkalk)
Hochmolekulare Fettalkohole → Säuren 26. Phenole → Oxyphenole 58.

Natrium-p-toluolsulfo-chloramid *Darstellg.* 124.
Aminosäuren → Nitrile 124.

Natriumsuper-oxyd
Anilin → Dianilinochinon-monanil 100. NH_2 → NO_2 148

Nickeldioxyd
Alkylbenzole → Aldehyde (Gegenwart von Hypochlorit) 8.

Nitrobenzol
CH → C(OH) 54. Dehydrierung hydrierter Basen 79. Chinolinsynthese 85. Phenylhydrazin → Benzol 157. NH·NH → N:N 158.

Nitrose Gase
CHOH → CO 46. Indigo → Benzoylameisenester 143. Paraffine → Fettsäuren 144.

Nitroso-verbindungen
CH_2 → CO 40. Verknüpfung aromatischer Reste 97.

Nitrosylschwefelsäure
Leukoverbindungen → Farbstoffe 54.

Oxydasen
Eugenol → Dehydro-dieugenol 94.

Ozon *Darstellung vgl. „Ozonide"*
CH_3 → CHO 9. Benzol → Phenol 56. Indol → Indigo 91. Anilin → Dianilino-chinonmonanil 100. Acetylen → Glyoxal 111. $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ → $R \cdot COOH$ 117. $R \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$ → $R \cdot CHO$ 128. Sprengung von Doppelbindungen 128, von Acetylenbindungen 131. R_3N → R_3NO 147.

Palladium-wasserstoff *Wirkung* 56.
Benzol → Phenol 56.

Perchlorsäure
($+OsO_4$): Fumarsäure → Traubensäure, Hydroxylierung an Doppelbindungen 108, 110.

Peressigsäure
CHO → COOH 29. Anilin → Nitrosobenzol 148. Azo- → Azoxyverbb. 161.

Permanganate *Eigenschaften, Wirkung, Gehalt der Lösungen* 11.
$CO \cdot CH_3$ → $CO \cdot COOH$ 11. Alkylbenzole → Benzolcarbonsäuren 12—15. Bildung von Carbonsäuren aus Alkylpyridinen 17. Alkylpyrazolen 18. Alkyltriazolen 18. Alkylfurazanen 19. Alkylthiophenen 18. NCH_3 → NH 18. $CH_2 \cdot NH$ → CH:N 19. Alkohole → Säuren 26. CHO → COOH 19, 34. CHOH → CO 42, 44, 50. $>NCH_3$ → NH 44. CH → C(OH) 52, 53. Acetylindoxyl → Diacetylindigo 91. Verknüpfung aromatischer Reste

94, 97. Anilin → Phenylchinon-diimin 101. Aniline → Azobenzole 103. Hydrazine → Tetrazone 104. Sek. arom. Amine → Tetraaryl-hydrazine 105. Addition von Hydroxylen an C:C 106 ff. Addition von O_2 an C:C 109. Abbau $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ → $R \cdot COOH$ 114. $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ → $R \cdot COOH$ 117. Abbau $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ → $R \cdot COOH$ 117. $R \cdot CHOH \cdot COOH$ → $R \cdot COOH$ 118. Carnitin → Homobetain 126. $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ → $Ar \cdot COOH$ und $Ar \cdot CHO$ 127. Sprengung von Doppelbindungen 128. $R \cdot CH:CH \cdot CH_3$ → $R \cdot CHO$ 128. Sprengung von Acetylenbindungen 131. Oxydation von Benzolkernen und Pyridinkernen 134 ff., 141. $N \cdot C_6H_5$ → $N \cdot COOH$ → NH 133. NCH_3 → NH 133. Naphtalin → Phtalsäure und Phtalonsäure 134. Chrysochinon → Diphtalylsäure 136. Chinolin (und Homologe) → Chinolinsäuren 136. → Phtalimid 136. Naphtetrazol → Tetrazol 136. Cyclohexanol → Adipinsäure 137. Pinen → Pinonsäure 138. Terpineol → Methoäthylheptanonolid 139. Terpinenol → Trioxyterpan → Dioxymethyl-isopropyl-adipinsäure 139. Menthon → β-Methyladipinsäure 139. Isoacetophoron → Dimethylbernsteinsäure 140. Carvenon → α-Methylglutarsäure 140. Inden → Hydrindenglycol → Homophtalsäure 141. Ac. Tetrahydronaphtylamin → o-Hydrozimtcarbonsäure 141. Ar. Tetrahydronaphtylamin → Adipinsäure 141. Bromchinolin, Carbostyril und Acetyltetrahydrochinolin → Oxalylanthranilsäure 142. Ringspaltung heterocycl. Verbb. 142. α-Alkylchinoline und Methylketol → Acidylanthranilsäure 142. Isochinolin → Pyridindicarbonsäure bzw. Phtalsäure 142. Abbau von Paraffinen zu Fettsäuren 144. Anilin → Nitrosobenzol und Nitrobenzol 147. NHOH → NO_2 150. NO → NO_2 → 154. NOH → NOOH 156. Isonitrokörper → Ketone 156. $NH \cdot NH$ → N:N 159 Disulfide → Sulfonsäuren 168. Sulfhydrate → Disulfide 163. → Sulfosäuren 163. CS → CO 165. SO → SO_2 166 f. > S → SO_2 166. $S \cdot S$ (oder $SO \cdot SO$) → SO_3H 168. SO_2H → SO_3H 169. Se — Se → SeO_3H 168. SO_2H → $SO_2 \cdot SO_2$ 169. Tolylphosphinsäure → Benzophosphinsäure 174. Tolylborsäure → Borbenzoësäure 175. Jodverbindungen und Jodosoverbindungen → Jodoverbindungen 175.

Persulfate
Darstellung, Eigenschaften, Bestimmung 88.

Alkylbenzole → Aldehyde 9. CH → C(OH) 56, 58. C(OH) → Chinhydrone 65. Anilin → Anilinschwarz 69. Dianthranol → Bianthron 72. Verknüpfung von CH_3-Gruppen 88. Diketohydrinden → Dioxynaphtacenchinon 92. (+ Ferrosulfat): Verknüpfung von Benzolkernen 94. Anilin → Dianilino-chinon-monimin, Aminophenylarsinsäure → Phenazin-diarsinsäure 100, 101. Azoxybenzolbildung

	103. Addition von Hydroxylen an C : C 107. Anilin → Nitrobenzol 148.
Phenylhydrazin	CHOH → CO 47. Pyrazolone → Bispyrazolone 89. Formaldehyd → Glyoxalsazon 100.
Phosphorpentachlorid (-bromid)	Dehydrierung hydroaromatischer Säuren 77. Oxime → Peroxyde 153. 2 SH → S · S 162.
Platinchlorid	Pyrazolon → Pyrazolblau 89.
Quecksilberacetamid	Hydrazobenzol → Azobenzol 158. Hydrazone → Diazomethane 160.
Quecksilberoxyd	Glycerin → Glycerinsäure 27. Glucose → Gluconsäure 32. CHOH → CO 51. Diamine → Chinondiimine 68 f. Indophenolbildung 70. Dehydrierung hydrierter Basen 79, 81, 83. Hydrazine → Hydrazone 84. Ringbildung (N → N) 86. Hydrazone → Hydrotetrazone 99. → Dehydrohydrazone 99. Hydrazine → Tetrazone 104. Abbau der Zuckerarten 121. Abbau von Hexonsäuren u. a. zu Pentosen u. a. 125. R · CH : CH · CH_3 → R · CHO 128. NHOH → NO 149 f. Hydrazine → Kohlenwasserstoffe 156. NH · NH → N : N 158. Phenylhydrazin → Diazoniumsalze 156. Hydrazone → Azomethylene 160. — $AsCl_2$ oder — AsO → — $AsO(OH)_2$ 171. PH → PO · OH 172. Tertiäre Phosphine → Oxyde 173.
Quecksilbersalze	CHOH → CO 43. CH → C(OH) 54. Benzolderivate → Phenole 57. Dehydrierung hydrierter Basen 79, 80. Addition von $(OH)_2$ an Propenylverbindungen 110, 111. Addition an Allylverbindungen 111. NH · NH → N : N 158 ff. PO_2H_2 → PO_3H_2 172.
Salpeter	(+ $MgCl_2$): Anthracen → Anthrachinon 63. Aminoanthrachinon → Indanthren 102.
Salpetersäure *Wirkungswert* 11.	Acetaldehyd → Glyoxal 6. CH_3 → COOH 10, 11. (+ $AgNO_3$): CH_2Cl → COOH 12. Mehrwertige Alkohole → Aldehyde 25. → Säuren 27, 28. CHO → COOH 29, 32. CHOH → CO 46 — 49. CH → C(OH) 53. C(OH) → CO (Chinone) 65, 66. Stilbenchinon 73. Dehydrierung hydrierter Basen 80, 82. Verknüpfung aromatischer Reste 93. Glyoxalon → Glyoxalonglycol 108. Addition von O_2 an C : C 109. Abbau der Methylketone 120. Sprengung von Doppelbindungen 129, 130, von Acetylenbindungen 131. Naphtalin → Phtalsäure 134. Cyclohexan und -hexanol → Adipinsäure 137. Aufspaltung alicycl. Ringe 138. Oxime → Peroxyde 152. NO → NO_2 154. : NOH → NOOH 155. NH · NH → N : N 160. Azo- → Azoxyverbb. 161. Sulfhydrate → Disulfide und Sulfosäuren 163. R · SH → R · H 164. Disulfide → Sulfosäuren 167. R_2S → R_2SO 166. → R_2SO_2 166. > SO → Sulfosäuren 168. S · S → SO · SO 167. S · S (oder SO · SO) → SO_3H 168. Se · Se → SeO_2H 168. Te · Te → TeO_2H 168. PH_2 → · $PO(OH)_2$

170. Arsine → Arsinsäuren 170. Phosphobenzol → Phenylphosphinige und Phenylphophinsäuren 171. >PH → PO · OH 172. >P · P< → PO · OH 172. Tertiäre Phosphine → Oxyde 173. Tolylarsinsäuren (und Homologe) → Benzarsinsäuren 174. Dibenz-, Tribenzarsinsäuren 174. Jodverbindungen → Jodoverbindungen 175.

Salpetersäureester CH_2 → C : NOOK → CO 40.

Salpetersäure und Permanganat Halogenierte Alkylbenzole → Dicarbonsäuren 15.

Salpetrige Säure und Salze *Darstellung* 39 >CH · NH_2 → CO 37. CH_2 → CO 37ff. CH : NOH → CHO 38, 39. CHOH → CO 42. CH → C(OH) 54. Hydroxylierung von Chinonen 60. Dehydrierung hydrierter Basen 79. Dihydrotetrazine → Tetrazine 81. Sulfurylindoxyl → Sulfurylindigo 92. Verknüpfung aromatischer Reste 94, 96. Oxime → Peroxyde 151. NH · NH → N : N 158, 159. R · SH → R · H 165. >S → SO 166.

Sauerstoff (Luftsauerstoff) (Elektrolyt.): CH_3 → CH_2OH 6. Alkylbenzole → Aldehyde 8, 9. → Säuren 13. Aldehyde → Säuren 28, 32, 33. (Im Organismus): phenyl. Fettsäuren → phenyl. β-Oxysäuren 35. (Elektrol.): Oxydihydrobasen → Ketobasen 45. CHOH → CO 49. CH → C(OH) 54. Benzol → Phenol 56. Chinone → Oxychinone 58. Benzol → Chinon 63. Indophenole 70. Indoaniline aus Leukoverbindungen 71. Tetrahydroacridon → Acridon 76. Hydrazine → Hydrazone 84. Indoxyl → Indigo 91. Analoga 92. (Aktiviert): Indol → Indigo 91. Verknüpfung von Acetylengruppen 92. (Licht): Verknüpfung aromat. Reste 96. Hydrazone → Osazone 99. (Elektrolyt.): Anilin → Azophenin 100. Oxazinbildung 102. Verknüpfung von N-atomen 104. (+ Os): Addition an Doppelbindungen 108. Hydrazone → Peroxyde 113. (Elektrolytisch): Abbau R · COOH → R · OH 116. (Elektrolyt.): Traubenzucker → Arabinose 121. (+ Alkali): Abbau der Zuckerarten 121. (Elektrolyt.): Hexonsäuren → Pentosen usw. 125. (Dto.): R · CH : CH · CH_3 → R · CHO 128. Sprengung von Doppelbindungen 129. Oxydation unges. cycl. Kohlenwasserstoffe 138, 141. Oxydat. von Paraffinen zu Säuren 143. NHOH → N : NO 153. NH · NH → N : N 158. Mercaptane → Disulfide 162. Selenophenole → Diselenide 162. (Elektrolyt.): Mercaptane → Disulfide 163. → Sulfinsäuren 163. Rhodanide → Sulfonsäuren 164. (Elektrolyt.): >S → SO → SO_2 166. PH_2 → PO_2H_2 → PO_3H_2 170. Arsine → Arsinoxyde 170. → Arsinsäuren 170. Arsine → Arsenobenzole 170. PO_2H_2 → PO_3H_2 172. PH → PO · OH 172. AsH → AsO · OH 173. AsH → As · As 173. Tertiäre Phosphine → Oxyde 173.

Sauerstoff und Katalysatoren	
1. Platin und Palladium *Darst. v. Platinmohr s. Reduktion, Gr.* XIII, 3.	Alkohole → Aldehyde 20. → Säuren 26. CHOH → CO 46. Oxysäuren → Ketosäuren 50.
2. Kupfer	CH_2OH → CHO 20, 21. Amine → Aldehyde 23. (+ Alkali): Anthracen → Anthrachinon 63.
3. Vanadinsäure	CH → CO 69.
4. Graphit, Kohle	CH_2OH → CHO 21. CHO → COOH 29.
5. Eisenverbindungen	CHO → COOH 29.
6. Nickel	CH_2OH → CHO 21. CHO → COOH 29.
7. Silberasbest	CH_2OH → CHO 21.
Schwefelsäure	(Rauchende): CH → C(OH) 60. (Dgl. bei Gegenwart von Borsäure oder Quecksilbersalzen) 60. (Konzentrierte): Dehydrierung hydroaromatischer Säuren 78. (+ Alkohol): Tetrahydroacetyl-toluol → Acetyltoluol 76. Dehydrierung hydrierter Basen 79. Verknüpfung von Thiophenresten 93. (Rauchende + $HgSO_4$): Naphtalin → Phtalsäure 134.
Silberoxyd *festes, reines Silberoxyd* 66; *Silberlösung u. Wirkung* 31.	Aldehyde → Säuren 31, 33. C(OH) → CO (Chinone) 65. Aminophenole → Chinonimine 68. Diamine → Chinondiimine 68. Diphenol → Diphenochinon 71. Dehydrierung hydrierter Basen 83. NHOH → NO 149. Diphenylhydroxylamin → Diphenylstickstoffoxyd 150. $AsCl_2$ oder AsO → $AsO(OH)_2$ 172.
Silbersuperoxyd	Benzol → Chinon 62.
Silbersalze	(Acetat): Dehydrierung hydrierter Basen 79. (Sulfat): Dasselbe 83.
Stickstofftetroxyd *Darstellung* 36	Aromatische Alkohole → Aldehyde 23. CH_2 → CHOH 35. Anthracen → Anthrachinon 63. Oxime → Peroxyde 151. NO → NO_2 151.
Sulfomonopersäure (Carosche Säure) *Darstellung u. Wirkungswert* 51, 91.	Mesitol → Dimethyl-p-oxybenzylalkohol 6. Ketone → Lactone → 51. Phenole → Oxyphenole 58. CH → C(OH) 62. Indol → Indigo 91. p-Alkylphenole → Chinole 112. NH_2 → NHOH 144. NH_2 → NOH 145. C · NH_2 → C(OH) : NOH 145. Oxydation von Methylanilin 145. $N(CH_3)_2$ → $N(CH_3)_2$ O 146. N-Methylpiperidin → N-aminoxyd 147. Piperidin und Homologe → NH : O und Aminovaleraldehyd 147. NH_2 → NO 147. NH_2 → NO_2 148. NO → NO_2 154. NOH → NOOH 155. Aldoxime → Hydroxamsäuren 156. Hydrazine → Kohlenwasserstoff 157. Jodverbindungen → Jodoverbindungen 176.

Sulfurylchlorid	2 SH → S · S 162.
Überchlorsäure	u. **-Salze, s. Perchlorsäure.**
Unterbromige, Unterchlorige Säure	s. Hypobromite, Hypochlorite.
Wasserstoffsuperoxyd	CH_3 → COOH 10. CH_2OH → COOH 27. CHO → COOH 29. Ketone → Ketonalkohole 35. Benzol → Phenol usw. 56. CH → C(OH) 58. Diamine → Chinondiimine 69. Dianthranol → Bianthron 72. Dihydrotetrazine → Tetrazine 89. Indol → Indigo 91. Anilin → Dianilino-chinonmonanil 100. Anilin → Azoxybenzol 103. Verknüpfung von N-atomen 104. Oxyaldehyde → mehrwertige Phenole 117. Abbau R · CH_2 · CH_2 · COOH → R · CO · CH_3 119. Abbau von Zuckerarten 121. Abbau der α-Aminosäuren → Aldehyde 123. Abbau R · CO · COOH → R · COOH 126, 127. R · CO · CO · R → R · COOH 127. Sprengung von Doppelbindungen 128. Phenanthrenchinon → Diphensäure 135. NO → NO_2 154. Hydrazine → Benzolkohlenwasserstoffe 157. NH · NH → N : N 158. Azo- → Azoxyverbb. 161. Selenophenole → Diselenide 162. Sulfhydrate → Disulfide 163. → Sulfinsäuren und Sulfosäuren 163. R · SH → RH 165. > S → SO → SO_2 166. S · S → SO · SO 168. $AsCl_2$ → $AsO(OH)_2$ 171. AsO → $AsO(OH)_2$ 171. Stibinoxyde → Stibinsäuren 173.
Wasserstoffsuperoxyd und Ferro- bzw. Ferrisalze	prim. Amine → Aldehyde 23. CH_2OH → CHO 25. CHOH → CO 46, 48, 51. Benzol → Phenole 56. Diamine → Chinondiimine 69. Abbau von Zuckerarten 121. Hexonsäuren → Pentosen usf. 124. Spaltung von Doppelbindungen 128.
Zinkstaub	Dehydrierung hydrierter Basen 79.
Zinntetrachlorid	Chinolinsynthese 79.

Oxydation und Reduktion

von

R. Stoermer in Rostock.

B. Reduktion.

I. $CH_2OH \longrightarrow CH_3$.

Primäre Alkohole, ebenso wie sekundäre und tertiäre, lassen sich entweder durch Erhitzen mit **Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rotem Phosphor** (ev. unter Druck) direkt zu Kohlenwasserstoffen reduzieren, oder sind leicht in Jodide überführbar, die nach Red. Gr. XV, 1 glatt das Halogen gegen Wasserstoff austauschen. Bei den höheren Alkoholen der Fettreihe kann man zweckmäßig auch so verfahren, daß man zunächst den Alkohol durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid überführt, dies mittels alkoholischen Kalis in das Olefin umwandelt und letzteres durch sechs bis achtstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 220—240° zum *Paraffin* reduziert[1]):

$$\underset{\text{Decylalkohol}}{C_9H_{19}\cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Decylchlorid}}{C_9H_{19}\cdot CH_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Decylen}}{C_8H_{17}\cdot CH : CH_2} \rightarrow \underset{\text{Normaldekan}}{C_{10}H_{22}}$$

In der aromatischen Reihe läßt sich die Reduktion häufig auch direkt durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bewirken. Benzylalkohol geht so in *Toluol* über[2]).

Eigenschaften und Darstellung von Jodwasserstoffsäure. *Die bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,70) enthält ca. 57% HJ; die bei 0° gesättigte Säure (spez. Gew. 1,99—2,0) raucht stark an der Luft und gibt beim Erwärmen Jodwasserstoff ab, bis die Konzentration der Säure vom Siedepunkt 127° erreicht ist. Gasförmig erhält man die Säure bequem nach L. Meyer*[3]*, indem man 100 Teile Jod mit 10 Teilen Wasser befeuchtet und, anfangs sehr vorsichtig, 5 Teile roten Phosphor, mit 10 Teilen Wasser angerührt, in einer Retorte zutropfen läßt. Das entstehende Gas, das frei ist von Phosphorwasserstoff, wird durch sehr wenig Wasser gewaschen.*

Die energisch reduzierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure wird erheblich verstärkt durch Zugabe von rotem oder weißem Phosphor, der das nach HJ (128) — H = J (127) frei werdende Jod bei Gegenwart von Wasser wieder in Jodwasserstoff verwandelt. Der Phosphorzusatz dient also auch dazu, das etwa störend wirkende Jod aus der Lösung zu entfernen

$$P + 3\,J + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HJ$$

---

[1]) **Krafft, B.** *16*, 1718 (1883). [2]) **Gräbe, B.** *8*, 1055 (1875).
[3]) **L. Meyer, B.** *20*, 3381 (1887).

Das Gleiche kann auch durch Zusatz von gepulvertem Phosphoniumjodid erreicht werden, siehe dazu XIII, 7. Ist das Jod bei der Reaktion selbst nicht schädlich, so entfernt man es beim Aufarbeiten des Reaktionsprodukts durch Lösungen von Natriumthiosulfat, schwefliger Säure oder Natriumhydroxyd:

$$J_2 + Na_2S_2O_3 = 2\,Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$
$$J_2 + H_2SO_3 + OH_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ$$
$$6\,J + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

Auch durch Schütteln mit Quecksilber läßt sich das Jod als Quecksilberjodid entfernen[1]). *Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wird entfernt durch Schütteln mit Silberoxyd (etwa in Lösung gegangenes Silber durch Salzsäure), durch Behandeln mit Bleioxyd oder Bleicarbonat (gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff), ev. durch Schwefelnatrium, das unter Abscheidung von Schwefel übrigens auch zugleich Jod entfernt:*

$$2\,HJ + Na_2S = 2\,NaJ + H_2S \text{ und } J_2 + Na_2S = 2\,NaJ + S.$$

Der Cuminalkohol $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$ gibt schon beim anhaltenden **Kochen mit Zinkstaub** am Rückflußkühler glatt und ohne Nebenprodukte *Cymol*[2]) $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aromatische primäre Carbinole sind auch unter bestimmten Bedingungen durch **Natrium und Alkohol** reduzierbar, nämlich wenn benachbart der Carbinolgruppe sich der Benzolkern befindet, daher zunächst die rein aromatischen Alkohole, wie der Benzylalkohol, der mit der gleichen Menge Natrium und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols behandelt, fast die Hälfte *Toluol* liefert. Auch basische Benzylalkohole, wie z. B. $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2OH) \cdot N(CH_3)_2$ lassen sich einigermaßen gut nur durch Natrium und Alkohol reduzieren[3]). Befindet sich die Carbinolgruppe einer olefinischen Doppelbindung benachbart, so findet das Gleiche statt, es entstehen aber Nebenprodukte. Aus Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$ wird etwas *Propenylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ neben viel *Propylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ gebildet, wobei letzteres aus ersterem entsteht, da der Phenylpropylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ gegen Natrium und Alkohol völlig beständig ist[4]).

Gewisse hochmolekulare Alkohole werden in Form ihrer **Ameisensäureester** durch Destillation zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Myricylalkohol gibt so *Triacontan*:

$$C_{29}H_{59} \cdot CH_2O \cdot CHO = CO_2 + C_{29}H_{59} \cdot CH_3.$$

Dihydro-cholesterin-formiat liefert ebenso *Cholestan*[5]).

Ein spezieller Fall der Reduktion einer primären Carbinolgruppe ist bei der Reduktion des Dioxy-acetoxims zu verzeichnen, wobei durch Natriumamalgam und Eisessig (nach dem Goldschmidtschen Verfahren der Oximreduktion (vgl. Red. Gr. XIV, 3) die OH-Gruppen durch Wasserstoff ersetzt werden und *Isopropylamin* entsteht[6]).

$$CH_2OH \cdot CH(:NOH) \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3.$$

In gewissen seltnen Fällen wird die Gruppe $CH_2 \cdot CN$ beim Behandeln mit **Natrium und Alkohol** in CH_3 übergeführt, so bei einzelnen Cyanmethylbenzimidazolen, die in *Methylbenzimidazole* übergehen[7]):

$$R \cdot CH_2 \cdot CN + Na + H = R \cdot CH_3 + NaCN.$$

[1]) Vgl. z. B. E. Fischer und Hirschberger, B. *22*, 373 ((1889).
[2]) Kraut, A. *192*, 225 (1878); O. Jacobsen, B. *12*, 434 (1879).
[3]) v. Braun und Kruber, B. *45*, 2985 (1912). [4]) Klages, B. *39*, 2587 (1906).
[5]) Elberfelder Farbwerke, D. R. P. 296741 (1917).
[6]) Piloty und Ruff, B. *30*, 1664 (1897). [7]) Bloch, C. 1919, III, 609.

II. CHOH ⟶ CH_2.

1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Carbinolen (S. 190).
2. Reduktion der Carbinolgruppe bei Ketonalkoholen (S. 192).
3. Reduktion von Oxy- und Polyoxysäuren zu homologen Fettsäuren (S. 192).

1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Carbinolen.

Für fette sekundäre Alkohole dürfte sich die oben in Red. Gruppe I geschilderte Reduktion der Alkohole nach Krafft[1]) empfehlen, sowie die direkte Reduktion durch mehrstündiges Erhitzen mit **Jodwasserstoff** (Sdp. 127°) **und Phosphor** auf 120 bis 130°. Auch fettaromatische Carbinole werden nach dem letzten Verfahren sehr glatt in Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Mesityläthylcarbinol $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ liefert *Propylmesitylen*[2]).

Trägt man die Carbinole in Eisessig-Jodwasserstoff ein, so gehen sie in Jodide über, die bei direkter Behandlung mit **Zinkstaub** teils zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden, teils unter Verkettung zweier Molekeln Kondensation erleiden[3]):

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$2\,C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5(CH_3) \cdot CH — CH(CH_3) \cdot C_6H_5.$$

Die Reduktion der sekundäre Alkohole darstellenden Chinabasen (Chinin, Cinchonin usw.) kann bewerkstelligt werden, ohne daß eine sonstige Veränderung der komplizierten Molekel erfolgt. Man ersetzt die Hydroxylgruppe zunächst durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid durch Chlor und behandelt die Chlorverbindungen in verdünnter **essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung** bei gewöhnlicher Temperatur mit **Eisenfeile.** Nach 48 Stunden sind die Verbindungen chlorfrei. Cinchonin liefert *Desoxycinchonin* neben etwas *Cinchen*[4])

$$\underset{\text{Cinchonin}}{C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N} \rightarrow \underset{\text{Desoxychinchonin}}{C_6H_6N \cdot C_{10}H_{16}N}$$

Auch **elektrolytisch** erfolgt der Übergang CHOH ⟶ CH_2, und zwar nach der Methode von Tafel an präparierten **Bleikathoden** (vgl. Red. VIII, 3). Cinchonin geht unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasserstoff im Pyridinkern in *Dihydrodesoxy-cinchonin* über[5]).

Bei der Reduktion mit **Natrium und Alkohol** liefern fettaromatische Alkohole nur in kleiner Menge Kohlenwasserstoffe, so Phenylmethylcarbinol *Äthylbenzol.* Ist die Carbinolgruppe einer olefinischen Bindung benachbart, so findet stets Reduktion statt. α-Phenylallylalkohol $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH : CH_2$ liefert vorwiegend *Allylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ neben geringen Mengen von *Propylbenzol,* entstanden durch Reduktion des in *Propenylbenzol* umlagerten Allylbenzols. Das sekundäre Butenylolbenzol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot$

---

[1]) Krafft, B. *16,* 1718 (1883). [2]) Klages, B. *37,* 1715 (1904).
[3]) Klages, B. *36,* 1630 (1903). [4]) Königs, B. *28,* 3145 (1895).
[5]) Freund und Bredenberg, A. *407,* 54 (1914).

$CHOH \cdot CH_3$ gibt im wesentlichen *Δ^2-Butenylbenzol*, da es zuerst in das Diolefin übergeht[1]):

$$\underset{\text{Phenylbutadiën.}}{C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2} \rightarrow \underset{\text{Δ^3-Butenylbenzol.}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3}$$

Auch nach der Methode von Sabatier (vgl. Red. XIII, 2) können Alkohole zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden, wenn man nicht zu hohe Temperaturen anwendet; p-Tolyl-isopropyl-alkohol geht so durch **Wasserstoff und Nickel** bei 150° in *Menthan* über[2]).

Rein aromatische Alkohole werden durch Natrium und Alkohol reduziert. Benzhydrol (6 g) mit der gleichen Menge Natrium und der 10fachen Menge absoluten Alkohols reduziert, ergibt sehr glatt *Diphenylmethan* (4,5 g)[3]). Die Benzhydrolcarbonsäuren $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \cdot COOH$ lassen sich durch **Natriumamalgam**, leichter durch **Jodwasserstoff** zu *Benzylbenzoësäure* reduzieren[4]).

Tetramethyl-diamino-benzhydrol kann durch Erhitzen mit **Ameisensäure** und etwas **Chlorzink** zum entsprechenden *Methan* reduziert werden[5]), ferner quantitativ durch **Ameisensäure** und **Natriumformiat**[6]), zum kleinen Teil auch durch **unterphosphorige Säure**[7]).

Von den aromatischen sekundären Carbinolen sind die Dinaphtylcarbinole nicht leicht zu den Methanen reduzierbar. Vielmehr erfolgt bei der Einwirkung von Zink, Eisessig und etwas Salzsäure die Bildung von *Dinaphtofluorenen*, doch gelingt die gewünschte Reduktion zum *Dinaphtylmethan*, wenn man das Carbinol durch Salzsäure zunächst in das Carbinolchlorid, dies mittels Magnesium und Kohlensäure in Dinaphtylessigsäure verwandelt, und hieraus durch Destillation Kohlendioxyd abspaltet[8]):

$$(C_{10}H_7)_2CHOH \rightarrow (C_{10}H_7)_2CHCl \rightarrow (C_{10}H_7)_2CH \cdot COOH \rightarrow (C_{10}H_7)_2CH_2$$

Leicht gelingt die direkte Reduktion der Carbinole indessen durch Behandeln mit **Eisessig-Jodwasserstoff**[9]).

Allgemein lassen sich sek. Alkohole oder Carbinolchloride der aromatischen Reihe (ausgenommen die der Naphtalinreihe), soweit sie sich nicht durch Wasserabspaltung anderweitig verändern, durch Einwirkung von **Alkohol** auf ihre Lösung in **konz. Schwefelsäure** beim Erwärmen zu den Methanen reduzieren[10]). Ähnlich sind die Xanthydrole durch **Alkohol** und **Halogenwasserstoff** zu *Xanthenen* reduzierbar[11]).

Die Reduktion von Arylphtaliden zu *Diphenylmethan-carbonsäuren* gelingt genau so wie die der Phtaleine zu Phtalinen (Red. Gr. III, 1) durch **Zinkstaub und Natronlauge.** p-Oxyphenylphtalid liefert so *4-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure*, die Kresylphtalide gehen in *Oxy-methyl-diphenylmethan-carbonsäuren* über[12]).

[1]) Klages, B. *39*, 2587 (1906). [2]) Smirnoff, B. *44*, 2782 (1911).
[3]) Klages, B. *39*, 2589 (1906).
[4]) Zincke, A. *161*, 102 (1872); Senff, A. *220*, 242 (1883).
[5]) Votoček und Krauz, B. *42*, 1604 (1909).
[6]) Guyot u. Kovache, C. r. *156*, 1324 (1913). [7]) Fosse, C. r. *150*, 178 (1910).
[8]) Schmidlin und Massini, B. *42*, 2387 (1909); Schmidlin und Huber, B. *43*, 2827 (1910). [9]) Tschitschibabin, B. *44*, 445 (1911).
[10]) Schmidlin und Garcia-Baňůs, B. *45*, 3188 (1912).
[11]) Fosse, C. r. *133*, 100, 881 (1901); *139*, 601 (1904).
[12]) Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. *31*, 2790 (1898); B. und Zen-Ruffinen, H. c. A. *3*, 369 (1920).

Der hydroaromatische Dimethylchinit wird, um ihn in *Dimethylhexamethylen* überzuführen:

zuerst in das Dijodid verwandelt und dies in Methylalkohol durch **Zinkspäne,** die einen dünnen **Überzug von Palladiummohr** besitzen, bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure reduziert. Der Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdämpfen übergetrieben[1]). (Näheres vgl. Red. Gr. XV, 1.)

2. Reduktion der Carbinolgruppe bei Ketonalkoholen.

Um in Ketonalkoholen, wie Benzoin, die Carbinolgruppe in die Methylengruppe überzuführen, müssen saure Reduktionsmittel angewandt werden, da die alkalischen die Carbonylgruppe angreifen; wie die letzteren wirkt aber auch Zinn und Salzsäure (vgl. Red. Gr. VI, 9).

Reduziert man Benzoin mit **Zink und alkoholischer Salzsäure,** so entsteht neben Hydrobenzoin, Stilbenhydrat und Dibenzyl reichlich *Desoxybenzoin*[2])

$$C_6H_6 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_6 \rightarrow C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Die beste Ausbeute erhält man nach folgendem Verfahren[3]):

Darstellung von Desoxybenzoin aus Benzoin. Man löst 100 g Benzoin in 250 g 90%igem Alkohol, gibt 100 g reinstes Zink[4]) hinzu und leitet in die siedende Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur völligen Lösung des Zinks. Man gießt dann in 2—3 l heißes Wasser, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich das rohe *Desoxybenzoin* am Boden als beim Abkühlen erstarrendes Öl ansetzt. Die zerkleinerte, sorgfältig im Exsikkator getrocknete Masse destilliert man portionsweise aus einer Retorte und krystallisiert das bei 315—320° Übergehende nach dem Erstarren aus 90%igem Alkohol um. Ausbeute 72 g reines Produkt.

3. Reduktion von Oxy- und Polyoxysäuren zu homologen Fettsäuren.

Oxyfettsäuren können durch Erhitzen mit **Jodwasserstoffsäure** direkt zu Fettsäuren reduziert werden, so liefert Milchsäure *Propionsäure*[5]). Ebenso sind die Lactone von γ-Oxysäuren, wie Valerolacton, gut in die zugehörigen Fettsäuren überführbar (*Valeriansäure*)[6]).

Für die Lactone ist auch **Natriumamalgam** in stets sauer gehaltener Lösung sehr gut verwendbar. Valerolacton geht damit in normale *Valeriansäure* über, so daß man von der Lävulinsäure ausgehend direkt zu dieser Säure gelangen kann[7]).

Bei der Reduktion von Polyoxysäuren (Pentonsäuren, Hexonsäuren) bzw. deren Lactonen mit Jodwasserstoff entstehen häufig intermediär Lactone von Monooxysäuren, die erst bei stärkerer Reduktion in normale Fettsäuren übergehen.

Reduktion von Gluconsäure zu Caprolacton. Erhitzt man einen Teil über Schwefelsäure getrocknetes Gluconsäurelacton mit 10 Teilen Jodwasserstoffsäure (127°)

[1]) Zelinsky und Naumow, B. *31*, 3206 (1898).
[2]) Zinin, A. *119*, 180 (1861). [3]) Stobbe, B. *35*, 912 (1903).
[4]) Zink I von Kahlbaum. [5]) Lautemann, A. *113*, 217 (1860).
[6]) Fittig und Rühlmann, A. *226*, 346 (1884).
[7]) Wolff, A. *208*, 109 (1881).

und 2 Fünftel Teilen rotem Phosphor am Rückflußkühler und destilliert nach siebenstündigem Kochen mit Wasserdämpfen, so gibt das Destillat nach der Neutralisation mit Pottasche und Übersättigen mit Kochsalz an Äther das noch etwas jodhaltige *Caprolacton* ab, das zur Entfernung des Jodgehalts mit Zink und Salzsäure 1 Stunde gekocht wird. So erhält man reines *Caprolacton*:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH(CHOH)_2COOH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 \cdot COO \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$$

Gluconsäure — Caprolacton — Capronsäure

Reduktion von Caprolacton zu Capronsäure. Erhitzt man 5 g dieses Lactons mit 20 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 2 g rotem Phosphor im Rohr 3 Stunden auf 160°, so geht bei der Wasserdampfdestillation neben unverändertem Lacton die *Capronsäure* über. Man versetzt mit Calciumcarbonat, entfernt das Lacton durch Äther und dampft das Kalksalz bis zur Krystallisation ein[1]).

Genau so gibt die Fructosecarbonsäure (I) zunächst *Heptolacton*[2]) und dann weiter *Methylbutylessigsäure* (II)[3])

$$\text{I. } CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C(OH)\begin{matrix}COOH\\CH_2OH\end{matrix} \longrightarrow \text{II. } CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}$$

was für die Konstitutionsermittlung der Fructose von Bedeutung ist.

Die aus Xylose hervorgehende Trioxyglutarsäure $COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH$ liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor direkt *Glutarsäure*[4]).

In ähnlicher Weise sind auch hydroaromatische Oxysäuren reduzierbar. Die α-Oxy-hexamethylencarbonsäure $C_6H_{10} \cdot (OH) \cdot COOH$ geht beim achtstündigen Erhitzen mit 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1,7) und 1 Teil rotem Phosphor auf 190—200° in *Hexahydro-benzoësäure* über[5]).

Amino-oxysäuren können nach dieser Methode zu *Aminocarbonsäuren* reduziert werden. Glucosaminsäure (Chitaminsäure) läßt sich in α-Aminocapronsäure überführen,

$$CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

wenn man sie zunächst mit Jod, Phosphor und Wasser unter Rückfluß erwärmt und das so erhaltene Zwischenprodukt nun mit Jodwasserstoff (1,93) und rotem Phosphor im Rohr auf 140° erhitzt[6]).

o-Methoxy-mandelsäurenitril geht durch Kochen mit der 8 fachen Menge konz. Jodwasserstoffsäure (1,96) in *o-Oxy-phenylessigsäure* über[7]), man kann aber wesentlich an Säure sparen, wenn man dem Gemisch roten Phosphor zusetzt[8]).

p-Nitromandelsäure wird durch **Zinnchlorür und konz. Salzsäure** in salzsaure p-Amino-phenylessigsäure verwandelt[9]).

III. $C(OH) \longrightarrow CH$.

1. Reduktion der tertiären Alkohole und der Triphenylmethanfarbstoffe.
2. Reduktion von Enolen, Phenolen (Lactamen, Lactimen). (S. 196.)
3. $CH-CH \rightarrow CH:CH$. (S. 199.)

O

[1]) Kiliani u. Kleemann, B. *17*, 1300 (1884). [2]) Kiliani, B. *18*, 3070 (1885).
[3]) Kiliani, B. *19*, 223 (1886). [4]) E. Fischer, B. *24*, 1844 (1891).
[5]) Bucherer, B. *27*, 1231 (1894). [6]) Neuberg, B. *35*, 4014 (1902).
[7]) Kostanecki und Lampe, B. *42*, 828 (1909).
[8]) Jablonsky, Diss. Rostock 1913, S. 78. [9]) Heller, B. *46*, 288 (1913).

1. Die Reduktion der tertiären Alkohole

erfolgt am sichersten über die Jodide hinweg oder direkt durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (vgl. Red. Gr. I, S. 188). Ähnlich wie die Phenole (siehe unten 2, S. 196) lassen sich auch tertiäre Alkohole durch **Erhitzen mit Zinkstaub** in Kohlenwasserstoffe überführen, weniger gut durch **Natrium und Alkohol.** Erhitzt man z. B. Linalool $C_{10}H_{18}O$ mit dem gleichen Gewicht Zinkstaub auf 220—230° 3½—4 Stunden lang, so erhält man glatt *Linaloolen*[1]) $C_{10}H_{18}$. Auch Isoborneol $C_{10}H_{18}O$ geht ebenso bei 220° im Rohr in ein *Dihydrocamphen* $C_{10}H_{18}$ über, wonach, da nach Semmler sekundäre und primäre Alkohole nicht oder nur sehr träge reagieren, Isoborneol als tertiärer Alkohol anzusprechen ist[2]). Der primäre Cuminalkohol läßt sich indessen mit Zinkstaub glatt zu *Cymol* reduzieren[3]) (vgl. Red. I, S. 189), Borneol reagiert allerdings nicht.

Die Carbinole der Triphenylmethanreihe lassen sich bei zwei- bis dreistündigen Kochen ihrer **Eisessiglösung** mit geraspeltem **Zink** leicht und fast quantitativ zu Kohlenwasserstoffen reduzieren. Triphenylcarbinol wird so zu *Triphenylmethan*[4]). Oxytriphenylcarbinol gibt nach derselben Methode *Oxytriphenylmethan*[5]). **Zinn** bewirkt die gleiche Reduktion, wenn man zur alkoholischen Lösung des Carbinols immer kleine Mengen von Salzsäure hinzugibt, auch kann Triphenylbrommethan so sehr glatt zu *Triphenylmethan* reduziert werden[6]). Methoxylreiche Carbinole dieser Gruppe werden schon durch warmen **Alkohol** bei Gegenwart von **Salzsäure** zu Methanen reduziert[7]). Auch durch Erhitzen mit **Alkohol** und **konz. Schwefelsäure** (gleiche Raumteile) lassen sich aromatische Alkohole mit guter Ausbeute in Kohlenwasserstoffe überführen[8]). Bei weitem am günstigsten scheint **Ameisensäure** zu wirken, weil dabei keine Verharzungen auftreten, und zwar besonders bei substituierten Carbinolen. So wird das p-Trimethoxy-triphenylcarbinol durch viertelstündiges Kochen mit der 20fachen Menge Ameisensäure glatt zu *Trianisylmethan* reduziert, während mit alkoholischer Salzsäure Verharzung eintritt[9]).

Die bei vielen Triphenylcarbinolen leicht durch Zink und Eisessig erfolgende Reduktion zu *Triphenylmethanen* gelingt schlecht bei den halogenierten Triphenylcarbinolen, mit über 90% Ausbeute dagegen, wenn man die Carbinole in mit **Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig** löst, aufkocht und nach sofortigem Abkühlen in natriumbisulfithaltiges Wasser gießt[10]).

10 g Triphenylcarbinol liefern so 9 g *Triphenylmethan*, 5 g Benzilsäure 4,5 g *Diphenylessigsäure*, 8,1 g o-Chlortriphenylcarbinol 6,9 g *o-Chlortriphenylmethan*, 7,5 g Tri-p-bromtriphenyl-carbinol 6,9 g *Tri-p-bromtriphenylmethan* usf.

---

[1]) Semmler, B. *27*, 2520 (1894).
[2]) Semmler, B. *33*, 776 (1900). Vgl. dagegen Bredt, Wüllnerfestschrift 1905, S. 117. [3]) Kraut, A. *192*, 225 (1878).
[4]) Herzig und Wengraf, M. *22*, 612 (1901).
[5]) Bistrzycki und Herbst, B. *35*, 3137 (1902).
[6]) Acree, B. *37*, 616 (1904).
[7]) H. Kauffmann und Grombach, B. *38*, 2702 (1905); Kauffmann und Fritz, B. *41*, 4423 (1908).
[8]) Schmidlin und Garcia-Banûs, B. *45*, 3188 (1912).
[9]) H. Kauffmann und Pannwitz, B. *45*, 769 (1912); Kovache, A. ch. [9] *10*, 184, (1918), C. 1919, I, 1018.
[10]) Tschitschibabin, B. *44*, 441, 1105 (1911).

Trinaphtylcarbinol wird durch gelinde Reduktionsmittel nicht angegriffen, Jodwasserstoff und Phosphor lassen die OH-gruppe ebenfalls unberührt, bilden aber *Dihydro-trinaphtyl-carbinol*[1]).

Die Lactone der Triphenyl-carbinol-carbonsäure (Phtaleïne) lassen sich in alkalischer Lösung durch Zinkstaub zu den zugehörigen Methanen, den *Phtalinen*, reduzieren. Phtalophenon $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CO- \end{matrix} O$ kocht man mit konzentrierter Natronlauge, bis die Flüssigkeit auf Wasserzusatz klar bleibt und erhitzt dann einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden. Aus dem Filtrat fällen Säuren die *Triphenyl-methan-carbonsäure* $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Ganz analog geht Phenolphtaleïn in *Phenolphtalin*, Fluoresceïn in *Fluorescin* über[2]).

Fluoran $O \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} C_6H_4 \\ O- \end{matrix} CO$ wird zur *Hydrofluoransäure*[3]) $O \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ebenso Dichlorfluoran zur Dichlorsäure.

Die Fluorane gehen auch durch Jodwasserstoffsäure bei 150° in die Methanderivate über, Fluoresceïnchlorid z. B. in die Säure $O \begin{matrix} C_6H_3Cl \\ C_6H_3Cl \end{matrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$[4]).

Das Tribromfluoran wird aber durch alkalische Reduktionsmittel zugleich entbromt und liefert die obige *Hydrofluoransäure*[5]). Bei dem Versuche, 2,7-Dinitrofluoran zum *Diamidofluoran* zu reduzieren, wurde beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammon in der Wärme nur 2,7-*Dinitro-hydrofluoransäure* erhalten[6]).

Die Reduktion der Triphenylmethanfarbstoffe zu *Leukobasen* gelingt durch **Zink in saurer Lösung** oder **Schwefelammon,** weit besser aber durch **Natriumhydrosulfit,** dessen Reduktionsvermögen durch den Zusatz kleiner Mengen **Zinkstaub** katalytisch sehr beschleunigt wird.

Darstellung von Hexamethyl-paraleukanilin. Man löst 5 g Krystallviolett in 100 ccm Alkohol heiß auf, gibt 10—15 g Hydrosulfit, gelöst in wenig Wasser, und gleichzeitig $^1/_2$ g Zinkstaub hinzu und fällt nach Entfärbung mit heißem Wasser und Ammoniak die Leukobase.

Ebenso werden Malachitgrün und Pararosanilin reduziert[7]).

Läßt man dagegen das Hydrosulfit in wäßrig-alkalischer Lösung einwirken, so erhält man sowohl bei basischen wie sauren Farbstoffen, z. B. beim Aurin und den Phtaleïnen, Lösungen, die sich wie Küpen verhalten und die Salze der *Triaryl-methan-sulfinsäure* oder des isomeren sauren Sulfoxylsäureesters darstellen. Diese lassen sich im Falle des Krystallvioletts und Malachitgrüns krystallinisch abscheiden:

[1]) Schmidlin und Massini, B. *42*, 2395 (1909).
[2]) Baeyer, B. *12*, 644 (1879); A. *202*, 52 und 80 (1880).
[3]) Baeyer, A. *212*, 350 (1882); R. Meyer und Hoffmeyer, B. *25*, 1388 (1892).
[4]) Baeyer, A. *183*, 21 (1876); A. *212*, 352 (1882).
[5]) R. Meyer und Hoffmeyer, B. *25*, 1388 (1892).
[6]) R. Meyer und Friedland, B. *32*, 2111 (1899).
[7]) O. Fischer und Fritzen, J. pr. *79*, 562 (1909).

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C_6H_4 : N(Cl)(CH_3)_2 \rightarrow [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(SO_2Na) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

(oder $O \cdot SONa$)

Erhitzt man die sulfinsauren Salze mit überschüssigem Alkali, so entstehen die *Leukoverbindungen* der entsprechenden Farbstoffe, wobei die Sulfingruppe als Sulfit abgespalten wird[1]).

Alkoholsäuren vom Typus der Benzilsäure werden in Eisessiglösung durch **Jodwasserstoffsäure und Phosphor** reduziert[2]). 50 g Benzilsäure, 200 g Eisessig, 12 g Jodwasserstoffsäure (127°) und 12 g roter Phosphor werden 1 Stunde erhitzt. Man filtriert heiß und fällt die neue Säure, *Diphenylessigsäure*, durch Wasser.

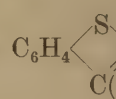
Ebenso wird die Diphenylenglycolsäure zur *Fluorencarbonsäure*-(9) reduziert.

2. Reduktion von Enolen, Phenolen (Lactamen, Lactimen).

Bei Verbindungen phenolähnlicher Natur, die das Hydroxyl an einer Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, Lactamen und deren Umlagerungsprodukten, Lactimen, Enolen und echten Phenolen, gelingt die Reduktion in verschiedener Weise.

Durch alkalische Reduktion mittels **Natriumamalgam** ist das jetzt leicht zugängliche Indoxyl bequem in *Indol* überführbar.

Reduktion von Indoxyl zu Indol. Man erhitzt die Indoxylsäurenatronschmelze (aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Ätznatron) in der zehnfachen Menge Wasser unter Luftabschluß zum Sieden, um Indoxylsäure in Indoxyl zu verwandeln. In die 60—70° warme Lösung trägt man **Natriumamalgam** ein, bis eine Probe an der Luft nicht mehr blau wird. Dann sättigt man mit Kohlensäure und destilliert mit Wasserdämpfen, wobei das *Indol* krystallinisch übergeht[3]).

Der analoge Übergang des Oxythionaphtens  in *Thionaphten* verläuft am besten in saurer Lösung.

Man löst ersteres in 10—15 Teilen **Eisessig** und kocht 2 Stunden mit überschüssigem **Zinkstaub** am Rückflußkühler; etwas Salzsäure beschleunigt den Prozeß. Hierauf macht man alkalisch und treibt mit Wasserdämpfen über[4]).

Eine der wirksamsten und auf die verschiedenartigsten Verbindungen anwendbare Methode der Sauerstoffentziehung ist die **Destillation** der betreffenden Verbindungen in Dampfform **über Zinkstaub** nach Baeyer. Phenoldampf über in einem Verbrennungsrohr erhitzten Zinkstaub geleitet, gibt reichliche Mengen *Benzol*, ebenso erhält man aus den Kresolen *Toluol*[5]). Anisol bleibt dagegen unverändert[6]). Mehrwertige Phenole werden ebenfalls glatt reduziert. Das Dioxydiphenyl aus Benzidin, wie das aus Diphenylin,

---

[1]) Wieland, B. *52*, 880 (1919). [2]) Klingemann, A. *275*, 84 (1893).
[3]) Vorländer und Apelt, B. *37*, 1134 (1904).
[4]) Friedländer, Bezdrik und Königer, B. *41*, 227 (1908).
[5]) Baeyer, A. *140*, 295 (1866); Marasse, A. *152*, 64 (1869).
[6]) Gräbe, A. *152*, 66 (1869).

liefern *Diphenyl*[1]), ebenso das Hexaoxydiphenyl aus Coerulignon[2]), wie das aus Ellagsäure[3]). Auch das *ms*-Oxyanthracen (Anthranol) ist so zu *Anthracen* reduzierbar[4]).

Ferner lassen sich hydroxylierte Basen durch trockne Destillation über Zinkstaub reduzieren. m-Oxydiphenylamin liefert viel *Diphenylamin*[5]), α-Methyl-γ-Oxychinolin gibt mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub *Chinaldin*[6]), Oxypyridin liefert *Pyridin*[7]).

Die Reduktion des γ-Anilinocarbostyrils zu *γ-Anilinochinolin* gelingt dagegen nur einigermaßen glatt bei der Zinkstaubdestillation in evakuierten Röhren[8]).

Phenol ist oberhalb 100° auch durch metallisches Zinn in Benzol überführbar[9]).

Aber auch noch auf anderem Wege lassen sich Phenolhydroxyle durch Wasserstoff ersetzen, so gelingt die Reduktion der Phenole beim Erhitzen mit **Phosphortrisulfid,** wobei daneben aber erhebliche Mengen von Phosphorsäureestern entstehen:

$$8\,C_6H_5\cdot OH + P_2S_3 = 2\,C_6H_6 + 2\,PO(OC_6H_5)_3 + 3\,H_3S$$

Die Ausbeute an Benzol beträgt nur etwa ¼ des angewandten Phenols[10]). Phosphorpentasulfid liefert neben Thiophenolen viel Nebenprodukte, doch geht Thymol damit in *Cymol* über[11]); Carvacrol wird besser durch das Trisulfid, als durch das Pentasulfid zu *Cymol* reduziert[12]).

Darstellung von Phosphortrisulfid. *Man mischt 480 g Schwefel mit 310 g rotem Phosphor und trägt es portionsweise in einen erhitzten hessischen Tiegel ein, der, bis Reaktion eingetreten, jedesmal sofort verschlossen wird. Die noch eben geschmolzene Masse des Trisulfids (Mol. Gew. 158) wird auf ein Eisenblech gegossen und nach dem Erkalten trocken aufbewahrt.*

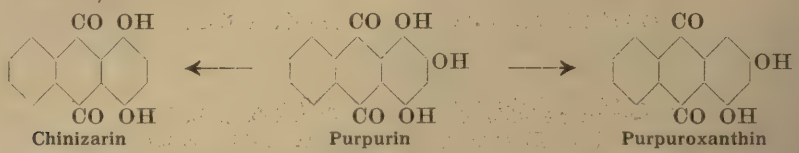
Die partielle Reduktion mehrwertiger Anthrachinonphenole gelingt mit **Zinnoxydulnatron**[13]), **Natriumhydrosulfit** oder durch **Zinkstaub und Eisessig.**

Reduktion der Purpurins zu Purpuroxanthin. Man versetzt eine Lösung von Purpurin in überschüssiger heißer 10%iger Natronlauge so lange mit Zinnchlorür, bis die Lösung gelb aussieht, fällt dann mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn in Barytlauge, fällt die filtrierte Lösung wieder mit Säure und krystallisiert das erhaltene *Purpuroxanthin* aus Alkohol um[14]). Besser verläuft die gleiche Reaktion in ammoniakalischer Lösung durch **Natriumhydrosulfit,** bis die anfangs rote Lösung gelb erscheint. Man fällt dann das Purpuroxanthin durch Säuren aus[15]).

Alizarin gibt nach der ersten Methode, aber mit viel schlechterer Ausbeute *Monooxy-(2—?)anthrachinon*[16]). Reduziert man Purpurin in saurer Lösung durch **Zinkstaub und Eisessig,** so wird das Hydroxyl in Stellung 2 heraus-

[1]) Döbner, B. *9*, 130 (1876). [2]) Liebermann, A. *169*, 244 (1873).
[3]) Barth und Goldschmiedt, B. *12*, 1244 (1879).
[4]) Liebermann und Topf, B. *9*, 1203 (1876).
[5]) Merz und Weith, B. *14*, 2346 (1881). [6]) Knorr, B. *16*, 2596 (1883).
[7]) O. Fischer und Renouf, B. *17*, 766 (1881).
[8]) v. Niementowski, B. *40*, 4285 (1907).
[9]) Zoller, Am. Soc. *43*, 211 (1921). [10]) Geuther, A. *221*, 59 (1883).
[11]) Fittica, A. *172*, 305 (1874).
[12]) Kekulé und Fleischer, B. *6*, 1088 (1873).
[13]) Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] *4*, 12 (1865).
[14]) Nach Liebermann, A. *183*, 214 (1876).
[15]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 212697 (1909).
[16]) Liebermann und O. Fischer, B. *8*, 975 (1875); A. *183*, 216 (1876).

genommen und es bildet sich gleichzeitig ein weiteres Reduktionsprodukt des entstandenen *Chinizarins*, das durch Oxydation in *Chinizarin* übergeführt werden kann[1]).



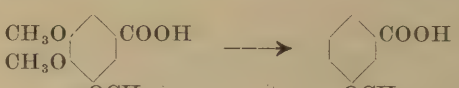
Nach diesem Verfahren lassen sich auch andere Polyoxy-anthrachinone reduzieren, so das 1,2,4,6-Tetraoxyanthrachinon zu *1,4,6-Trioxyanthrachinon*[2]) und die Kermessäure (1-Methyl-7-acetyl-3,5,6,8-tetraoxy-anthrachinon-4-carbonsäure) zu *1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon* (unter weiterem Verlust von Acetyl und Carboxyl), ferner die hierher gehörige Carminsäure zu Desoxycarminsäure[3]).

Eine **alkalische** Purpurinlösung gibt beim Erwärmen mit gewöhnlichem **Phosphor** in wenigen Minuten quantitativ *Purpuroxanthin*[4]).

Auch in der Naphtalinreihe gelingen in einzelnen Fällen solche Reduktionen; 1,2,3,4-Tetraoxy-naphtalin geht durch **Zink und Schwefelsäure** in *1,2,3-Trioxynaphtalin* über[5]) und das *β*-Bromcarmin wird in ähnlicher Weise durch **Zink und Natronlauge** reduziert[6]).

Sogar der Ersatz eines methylierten Hydroxyls gelingt, wie mehrfach beobachtet worden ist, allerdings nur unter bestimmten Voraussetzungen, die bisher noch nicht genau präzisiert werden konnten. Es muß anscheinend eine Anhäufung von Methoxylen vorhanden sein, damit ein Teil davon herausreduziert werden kann. Reduziert man 3,4,5-Trimethoxybenzoyl-cumaran (I) mit **Natrium und Alkohol,** so erhält man *3,5-Dimethoxybenzylcumaran* (II)[7]):

Behandelt man ähnlich Trimethylgallussäure (8 g) mit 15 g Natrium und Alkohol, bläst den Alkohol ab und säuert an, so fällt dabei *m-Methoxybenzoësäure* aus:



Methylsalicylsäure, Veratrumsäure, Asaronsäure werden nicht reduziert[8]).

Pyrogallol-trimethyläther wird durch Natrium und Alkohol in *Resorcindimethyläther* übergeführt[9]) und Methoxy-piperonyl-acrylsäure liefert sogar

[1]) Elberfelder Farbwerke Bayer & Co., D. R. P. 89027 (1896).
[2]) Elberfelder Farbwerke, D. R. P. 67061 (1893).
[3]) Dimroth und Fick, A. *411*, 315 (1916); B. *53*, 472 (1920).
[4]) Rosenstiehl, J. *1874*, 487; C. r. *79*, 764 (1874).
[5]) Zincke und Ossenbeck, A. *307*, 17 (1899).
[6]) Rohde und Dorfmüller, B. *43*, 1365 (1910).
[7]) v. Kostanecki und Lampe, B. *41*, 1327 (1908).
[8]) Semmler, B. *41*, 1774 (1908).
[9]) Thoms und Siebeling, B. *44*, 2134 (1911).

schon beim Behandeln mit **Natriumamalgam** neben der normalen Dihydrosäure *Methoxy-oxy-hydrozimtsäure*[1]).

Ähnliche Beobachtungen liegen vor für das Isosafrol[2]), das Isomyristicin[3]) und die 1,4-Äthoxy-naphtoësäure[4]).

$$3.\ \underset{\diagdown O \diagup}{CH—CH} \rightarrow CH:CH.$$

Glycidverbindungen scheinen allgemein leicht durch **Jodwasserstoff** zu den entsprechenden ungesättigten Substanzen reduzierbar zu sein. ββ-Dimethyl-glycidsäureester wird in ätherischer Lösung durch Jodwasserstoff zu *Dimethylacrylsäureester* reduziert[5]):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{(CH_3)_2C \cdot CH} \cdot COOR + 2\,HJ = (CH_3)_2C : CH \cdot COOR + J_2 + H_2O$$

Zahlreiche andere Glycidverbindungen werden durch eine Auflösung von Jodkalium in Eisessig in einigen Minuten reduziert, so das m-Nitrophenylbenzoyl-glycid zu m-Nitrobenzal-acetophenon[6]).

IV. CHO ⟶ CH_2OH (CHS ⟶ CH_2SH).

1. Reduktion aliphatischer und alicyclischer Aldehyde. (Vgl. auch 4.)
2. Reduktion von Oxyaldehyden (Zuckerarten) und Aminoaldehyden. (S. 201.)
3. Reduktion aromatischer Aldehyde zu Alkoholen und Pinakonen. (S. 202.)
4. Reduktion von Oxymethylen- und Formylverbindungen.

1. Reduktion aliphatischer und alicyclischer Aldehyde; Pinakonbildungen.

Um aliphatische Aldehyde zu Alkoholen zu reduzieren, eignet sich **Natriumamalgam** oder **Zinkstaub und Eisessig.**

Reduktion aliphatischer Aldehyde mit Natriumamalgam. Man löst den Aldehyd, z. B. 10 g Butyraldehyd, in Wasser (250 g), fügt 1%iges Natriumamalgam (700 g) in Portionen von 100 g hinzu (etwas mehr als ein Mol. H_2) und hält die Lösung stets sauer. Dann destilliert man ab und behandelt das Destillat nochmals mit 300—400 g Natriumamalgam. Aus der klar filtrierten Lösung scheidet man den *Butylalkohol* durch Destillation ab. 100 g Butyraldehyd gehen 80—90 g rohen *Butylalkohol.*

Ebenso lassen sich Valeraldehyd, Capronaldehyd usw. reduzieren[7]).

Isobutylacetaldehyd wird in Eisessig gelöst mit Natriumamalgam reduziert, bis der Geruch nach dem Aldehyd verschwunden ist, die Lösung

[1]) Salway, Soc. *97*, 2413 (1910).
[2]) Ciamician u. Silber, B. *23*, 1162 (1890). [3]) Thoms, B. *36*, 3449 (1903).
[4]) Kamm, Clugage und Landstrom, Am. Soc. *39*, 1242 (1917).
[5]) Darzens, C. r. *150*, 1243 (1910). [6]) Bodforss, B. *49*, 2795 (1916).
[7]) Lieben und Rossi, A. *159*, 70 und 150 (1871); A. *187*, 135 (1877).

mit Wasser versetzt, das Öl abgehoben, mit Bisulfit ausgeschüttelt und dann destilliert. Es entsteht *Isohexylalkohol*[1]) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Das ungesättigte Citronellal $C_{10}H_{18}O$ wird in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam zum ungesättigten Citronellol $C_{10}H_{20}O$ reduziert[2]).

Darstellung und Wirkung des Natriumamalgams. *Natriumamalgam erhält man bequem, wenn man in angewärmtes Quecksilber, das sich in einem Mörser befindet, Natrium in Stücken einträgt und diese mittels des Pistills, dessen Griff man zum Schutz vor herumspritzendem Metall durch ein Stück starke Pappe steckt, unter das Quecksilber drückt, bis die Vereinigung unter Feuererscheinung erfolgt (Abzug!). 1%iges Natriumamalgam ist dickflüssig, 1,25%iges breiartig, noch stärkeres fest und pulverisierbar. Es entwickelt mit Wasser langsam, nach Zusatz von Säure rascher Wasserstoff. 100 g 1%iges Amalgam liefern 0,0435 g Wasserstoff.*

Darstellung von Natriumamalgam in größerer Menge[3]). *Natriumamalgam in größerer Menge wird am besten aus Quecksilber bereitet, das sich in einem Porzellanbecher oder einer Blechbüchse befindet. Aus dem Deckel der Büchse ist eine Kreisscheibe von etwa $^4/_5$ des Büchsendurchmessers geschnitten, durch deren Mittelpunkt ein unten zugespitzter Eisenstab geführt ist. Er ist mit der Blechscheibe derart verlötet, daß die Spitze etwa 1 cm herausragt und bequem Natriumstücke auf sie aufgespießt werden können, die dann unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt werden können, ohne daß Feuererscheinung und Spritzen eintritt. Hat die Reaktion einmal begonnen, so wird das Natrium so rasch aufgenommen, daß in ganz kurzer Zeit beträchtliche Mengen Amalgam hergestellt werden können. Man gießt es noch heiß in einen Blechkasten und schneidet die langsam erstarrende Masse mit einem Messer in viereckige Plättchen.*

Auch **Aluminiumamalgam** ist verwendbar; Succindialdehyd gibt damit quantitativ *Tetramethylenglykol*[4]). α,β-ungesättigte Aldehyde lassen sich durch dies Mittel in gesättigte Alkohole überführen, so der α-Äthyl-α,β-hexenaldehyd, welcher α-Äthylhexylalkohol liefert[5]).

Önanthol läßt sich mit 60% Ausbeute durch in Toluol fein verteiltes Natrium unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel für das Önanthol zu *Heptylalkohol* reduzieren[6]).

Die höheren fetten Aldehyde werden am besten in Eisessig durch Zinkstaub reduziert, wobei die Essigester der Alkohole entstehen.

Reduktion durch Zinkstaub und Eisessig. Man löst z. B. Caprinaldehyd $CH_3(CH_2)_8 \cdot CHO$ in Eisessig, behandelt portionsweise mit 3—4 Teilen Zinkstaub und erhitzt eine Woche zum gelinden Sieden. Dann gießt man ab und fällt den *Decylessigester* aus, der beim Verseifen mit alkoholischem Kali primären Decylalkohol $CH_3(CH_2)_8 \cdot CH_2OH$ gibt.

Das Verfahren ist für alle Aldehyde verwendbar, Laurinaldehyd geht in *Dodecyalkohol* über, Palmitinaldehyd bei 12—14tägiger Reduktion in *Hexadecylalkohol*[7]). Auch Phenylacetaldehyd ist auf diesem Wege vorteilhaft in Phenyläthylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ zu verwandeln[8]).

Auch auf **elektrolytischem Wege** sind Aldehyde reduzierbar. So gehen Aldehyde alicyclischer Verbindungen, wie die Campheraldehydsäure, sehr gut an einer **Kaliumamalgamkathode** in die zugehörigen Alkohole über[9]).

---

[1]) Rossi, A. *133*, 180 (1865).
[2]) Dodge, Am. *1890*, 456; Tiemann und Schmidt, B. *29*, 906 (1896).
[3]) Privatmitteilung von J. Houben.
[4]) Harries und Boegemann, B. *42*, 445 (1909).
[5]) Weizmann und Garrard, Soc. *117*, 324 (1920).
[6]) Levene und Taylor, C. 1919, I, 349. [7]) Krafft, B. *16*, 1717 (1883).
[8]) v. Soden und Rojahn, B. *33*, 1720 u. 3663 (1900).
[9]) Bredt, J. pr. *95*, 71 (1917).

Mit vortrefflicher Ausbeute erfolgt die Reduktion von Aldehyden auf katalytischem Wege durch **kolloidale Palladium- oder Platinlösung**, die man nach der Impfmethode darstellt (vgl. Red. XIII, 5) in Eisessiglösung durch **Wasserstoff.** Auch Platinschwarz kann ebenso verwandt werden. Valeraldehyd geht so in *Isoamylalkohol*, Önanthol ebenso glatt in *Heptylalkohol* über, Citral (unter Aufhebung der doppelten Bindungen) in *Dimethyloctanol*[1]).

Bei Gegenwart von **Nickel** wird Acetaldehyd durch Wasserstoff (1,5 bis 2,5 Mol.) bei 120—150° zu 54%, mit Hilfe von **Kupfer** bei 200—210° zu 88% zu *Äthylalkohol* reduziert[2]).

Sehr leicht gehen die Aldehyde, gerade wie die Ketone (vgl. VI, 1) nach der Methode von Sabatier und Senderens in Alkohole über (genaueres vgl. Reduktion, Gr. XIII, 2), bei Anwendung von **Nickel als Katalysator.** Leitet man die Dämpfe von Formaldehyd mit Wasserstoff gemischt über auf 90° erhitztes Nickel, so entsteht *Methylalkohol*, Acetaldehyd geht bei 80°, besser bei 140° in *Äthylalkohol* über, Propionaldehyd bei 100—145° in *Propylalkohol*, Isobutyraldehyd bei 135—160° in *Isobutylalkohol* usf.[3]). Acrolein liefert mit überschüssigem Wasserstoff bei 160° nur *Propionaldehyd*, keinen Propyl- oder Allylalkohol. Benzaldehyd gibt neben Spaltungsprodukten *Toluol*, aber keinen Alkohol[4]).

Interessant ist, daß auch auf biochemischem Wege Reduktionen von Aldehyden zu Alkoholen gelingen, wenn man erstere tropfenweise zu einem in **Gärung** befindlichen Gemisch von Rohrzucker und **Hefe** zusetzt. Valeraldehyd liefert so 66—84% *Amylalkohol*, Capronaldehyd *Hexylalkohol*, inaktiver Methyl-äthyl-acetaldehyd *linksdrehenden Amylalkohol*, Citral *Geraniol*. Auch aromatische Aldehyde liefern Alkohole und in derselben Weise werden Thioaldehyde in *Mercaptane* übergeführt[5]).

Auch Pinakonbildungen sind bei aliphatischen Aldehyden beobachtet worden. Acetaldehyd liefert zu einem kleinen Betrage bei der Einwirkung von **Magnesiumamalgam** *Dimethyl-äthylenglycol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$; daneben wird viel des entsprechenden Aldols gebildet, das gleichfalls reduziert wird[6]):

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

Besonders reichlich treten Pinakone bei der Reduktion α, β-ungesättigter Aldehyde mit **verkupfertem Zink** auf, z. B. beim Crotonaldehyd[7]).

Bei der Glyoxylsäure läßt sich die Pinakonbildung, d. h. die Reduktion zur *Weinsäure* (*Traubensäure*) herbeiführen, wenn sie in nicht saurer oder alkalischer Lösung **elektrolytisch** reduziert wird[8]).

2. Reduktion von Oxyaldehyden (Zuckerarten) und Aminoaldehyden.

Die Zuckerarten werden in möglichst neutraler oder schwach alkalischer Lösung durch **Natriumamalgam** zu mehrwertigen Alkoholen reduziert.

[1]) Skita und Meyer, B. *45*, 3593 (1912); Skita, B. *48*, 1494 (1915); Vavon, A. ch. [9] *1*, 144 (1914).

[2]) Armstrong und Hilditch, P. R. S. Serie A. *97*, 259 (1920).

[3]) Sabatier und Senderens, C. r. *137*, 301 (1903).

[4]) Dieselben, A. ch. [8] *4*, 319 (1907).

[5]) Neuberg und Mitarbeiter, Bi. Z. *52*, 494 (1913); *62*, 477, 482 (1914); *67*, 137 (1914); *90*, 388 (1918); *92*, 96, 111 (1918); Nord, B. *52*, 1207 (1919).

[6]) Moureu, C. r. *134*, 473 (1902); Ciusa und Milani, G. *45*, I, 80 (1915); C. 1915, I, 1109. [7]) Charon, C. r. *128*, 736 (1899); Griner, A. ch. [6] *26*, 369 (1892).

[8]) Royal Baking Powder Comp., D. R. P. 292865 (1916).

Reduktion von Arabinose zu Arabit. Man löst 13 g l-Arabinose in 200 Teilen Wasser und behandelt mit 3%igem Natriumamalgam in kleinen Portionen unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, um die Lösung möglichst neutral zu halten. Nach 6 Tagen sind 300 g Amalgam verbraucht, Fehlings Lösung wird dann nicht mehr reduziert. Man dampft die neutrale Lösung bis zur Krystallhaut ein und versetzt heiß mit 90%igem Alkohol, filtriert und engt ein, wobei aus der Lösung glänzende Krystalle von *l-Arabit* anschießen[1]).

In ganz analoger Weise erfolgt die Reduktion der Hexosen zu *Hexiten*[2]).

Zuckerarten lassen sich auch in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hilfe von fein verteiltem **Palladium** oder **Nickel** und **Wasserstoff** unter hohem Druck reduzieren. Fructose liefert *d-Mannit*, Glucose *d-Sorbit* in sehr guter Ausbeute[3]).

Um Osone (mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CHO$) zu *Ketonzuckern* (mit $CO \cdot CH_2OH$) zu reduzieren, sind alkalische Reduktionsmittel nicht verwendbar, leicht dagegen wirken **Zinkstaub und Essigsäure.**

Reduktion von Glucoson zu Fructose. Man erwärmt einen Teil Glucoson mit 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von 3 Teilen Eisessig 1 Stunde auf dem Wasserbade, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der mit Alkohol aufgenommene filtrierte Rückstand wird nach dem Einengen mit Äther versetzt, wobei *Fructose* als Sirup ausfällt. Ebenso wird Acroson in *i-Fructose* verwandelt. Glyoxal, ebenso reduziert, scheint in *Glycolaldehyd* überzugehen[4]).

Für die Reduktion von Aminoaldehyden dürfte die Reduktionsmethode mittels **Zinkstaub und konzentrierter Jodwasserstoffsäure** in Betracht kommen, die für Aminoketone brauchbar ist. (Vgl. Red. Gr. VI, 6.) Auch **Natriumamalgam** ist brauchbar.

Reduktion eines Aminoaldehyds. 10 g Triäthyl-aldehydo-ammoniumchlorid $(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CHO$ werden in 300 g Wasser gelöst und die stets schwefelsauer gehaltene Lösung im Verlauf von 3 Stunden mit Natriumamalgam (aus 700 g Quecksilber und 12,75 g Natrium) behandelt. Am nächsten Tage gießt man vom Natriumsulfat ab und destilliert die flüchtigen Produkte erst aus saurer, dann aus alkalischer Lösung ab. Der alkalische Rückstand wird salzsauer gemacht und eingedampft, vom Kochsalz abfiltriert und schließlich nach weiterem Eindampfen mit absolutem Alkohol ausgezogen, woraus nach dem Verjagen des Lösungsmittels das salzsaure *Äthylcholin* $(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ krystallisiert erhalten werden kann[5]).

Auch auf **elektrolytischem Wege** sind Reduktionen ausführbar, so geht Aldol in saurer Lösung reduziert in *Butylenglycol* über[6]).

3. Reduktion aromatischer Aldehyde zu primären Alkoholen und Pinakonen.

Auch hier kann die Reduktion durch **Natriumamalgam** erfolgen, bei der Reduktion entstehen aber meist Nebenprodukte, *Pinakone*, die *Hydrobenzoine*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. Benzaldehyd liefert so *Benzylalkohol*[7]). Wirkt das Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von möglichst starkem Alkohol, so wird *Hydrobenzoin* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ in größerer Menge gebildet, in einem erhitzten

---

[1]) Kiliani, B. *20*, 1234 (1887). [2]) E. Fischer, B. *23*, 375 (180).
[3]) Ipatiew, B. *45*, 3224 (1912). [4]) E. Fischer, B. *22*, 94ff. (1889).
[5]) Stoermer und Prall, B. *30*, 1509 (1897).
[6]) Bayer & Co., D. R. P. 274201 (1914), 277392 (1914).
[7]) Friedel, J. *1862*, 263.

Gemisch von Aldehyd und Wasser dagegen mehr des stereoisomeren *Isohydrobenzoins*[1]). Die substituierten Benzaldehyde lassen diese Nebenprodukte ebenfalls in geringerem oder größerem Maße entstehen, so bilden sich aus p-Oxybenzaldehyd neben dem *p-Oxybenzylalkohol*[2]) in stets schwach schwefelsaurer Lösung die beiden *Oxyhydrobenzoine*. Piperonal liefert mit Natriumamalgam in siedender wäßriger Lösung neben den Hydropiperoinen *Piperonylalkohol*, der nach dem Abfiltrieren der ersteren in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt und ihr durch Äther entzogen wird[3]).

Bei der Einwirkung von **Acetylchlorid** auf die mit **Zinkstaub** versetzte ätherische Lösung der gleichen Menge Benzaldehyd bildet sich in lebhafter Reaktion *Hydrobenzoin-acetat*. Man schüttelt mit Wasser, verdunstet den Äther und erhält das Produkt krystallinisch, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Daneben entsteht Benzoësäure[4]). Wendet man Benzoylchlorid statt Acetylchlorid an, so entsteht wesentlich *Iso-hydrobenzoin-benzoat* neben dem Isomeren[5]).

Ein Gemisch dieser beiden Glycole entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des Benzaldehyds.

Elektrolytische Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin. Man löst Benzaldehyd (20 ccm) in 500 ccm einer 12—15%igen Lösung von schwefligsaurem Kalium, gießt die Lösung in eine Tonzelle, in die man ein Platinblech von 65 qcm Oberfläche als Kathode bringt und umgibt die Zelle außen mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Bisulfitlösung. Bei 6—7 Volt Spannung und 0,8 Ampère scheiden sich in 24 Stunden 10—13 g eines Gemisches von *Hydro-* und *Isohydrobenzoin* ab[6]).

Bei Verwendung von Cadmiumelektroden findet neben der Bildung von Benzoinen auch die von Alkoholen statt (bis zu 16%)[7]).

Zu einem Gemisch der Hydrobenzoine wird Benzaldehyd auch durch **Alkohol** bei längerer Sonnenbelichtung reduziert, und ebenso der Anisaldehyd, dieser aber besser in ätherischer Lösung[8]). In allen Fällen sind es nur die blauen und violetten, nicht aber die roten und grünen Strahlen, die diese Wirkung ausüben[9]).

Wie die hochmolekularen Fettaldehyde, so sind auch die aromatischen Aldehyde durch **Zinkstaub und Eisessig** zu Acetaten von Alkoholen reduzierbar. Benzaldehyd gibt bei zwölfstündigem Erhitzen leicht *Benzylacetat*, das durch Verseifen den Alkohol liefert. Die Oxyaldehyde geben aber im wesentlichen nur *Hydrobenzoine*[10]).

Phtalaldehyd geht durch Zinkstaub und Essigsäure in *Hydrobenzoin-o-dialdehyd* $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ über[11]).

Eine sehr bequeme Darstellung der aromatischen Alkohole aus den Aldehyden gestattet die Reaktion von Cannizzaro, die besonders in der aromatischen Reihe recht glatt verläuft und die Alkohole und zugehörigen Säuren zu gleichen Teilen entstehen läßt. (Näheres s. Oxydationsmethoden Gruppe VI, 1, S. 30.)

---

[1]) Fittig u. Ammann, A. *168*, 70 (1873). [2]) Biedermann, B. *19*, 2374 (1886).
[3]) Fittig und Remsen, A. *159*, 138 (1871).
[4]) Paal, B. *16*, 636 (1883). [5]) Paal, B. *17*, 909 (1884).
[6]) H. Kauffmann, Z. El. Ch. *2*, 365 (1896); *4*, 461 (1898).
[7]) Tafel und Schepss, B. *44*, 2148 (1911).
[8]) Ciamician und Silber, B. *34*, 1538 (1901).
[9]) Dieselben, R. A. L. [5] *11*, II, 145 (1902).
[10]) Tiemann, B. *19*, 355 (1886). [11]) Thiele und Weitz, A. *377*, 5 (1910).

Sehr glatt erfolgt die Reduktion der aromatischen Aldehyde auch auf katalytischem Wege durch **Wasserstoff** bei Gegenwart von **Platinschwarz,** und zwar in Äther, Alkohol, Essigester oder Methylalkohol. Anisaldehyd liefert in 70%igem Alkohol sehr glatt *Anisalkohol*, Salicylaldehyd *Saligenin* usw.[1]). o-Veratrumaldehyd ebenso *o-Veratrylalkohol*[2]).

Benzaldehyd läßt sich auch durch Schütteln mit **Calciumhydrid** in einer Druckflasche bei Gegenwart von Platinchlorid zum Alkohol reduzieren[3]).

o-Nitrobenzaldehyd geht in alkoholischer Lösung durch gärende **Hefe** nur in *o-Nitrobenzylalkohol* über[4]).

4. Reduktion von Oxymethylen- und Formylverbindungen.

Die durch Einwirkung von Ameisensäureester auf reaktionsfähige CH_3- oder CH_2-verbindungen entstehenden Oxymethylenkörper lassen sich in vielen Fällen zu primären Alkoholen reduzieren (I), ja die Gruppe : CHOH kann sogar bis zum Alkyl reduziert werden (II)

$$\text{I. } :CHOH \rightarrow \cdot CH_2OH \qquad \text{II. } :CHOH \rightarrow \cdot CH_3$$

Als besonders brauchbares Mittel für den ersteren Zweck scheint sich hier das **Aluminiumamalgam** zu bewähren, mit ihm geht Oxymethylenbernsteinsäureester (I) in feuchter ätherischer Lösung in *Itamalsäureester* über[5]), und ebenso Oxymethylen-phenylessigester (II) in *Tropasäureester*[6])

$$\text{I. } \begin{matrix} CHOH \\ \vdots \\ C \cdot COOR \\ CH_2 \cdot COOR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH \cdot COOR \\ | \\ CH_2 \cdot COOR \end{matrix}$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot C(:CHOH) \cdot COOR \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH) \cdot COOR$$

Auch durch **Natrium und Alkohol** erfolgt eine ganz analoge Reaktion. Die *enol*-Acetate von Aldehyden werden so zu gesättigten Alkoholen reduziert, *enol*-Phenylacetaldehyd-acetat zu *Phenyl-äthylalkohol*, *enol*-Camphenilanaldehyd-acetat zu *Camphenilyl-alkohol*[7]), z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

Dieselbe Reduktion gelingt auch durch Einleiten von **Wasserstoff** in eine mit **Platinschwarz** versetzte Lösung in wasserfreiem Äther[8])

$$C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$$

Bei der Reduktion von Oxymethylenketonen kann durch katalytische Reduktion mittels auf Tonpulver in feiner Verteilung niedergeschlagenen **Nickels** und **Wasserstoff** ebenfalls die Oxymethylengruppe reduziert werden, ohne daß die Ketogruppe angegriffen wird. So läßt sich Oxymethylen-

---

[1]) Vavon, C. r. *154*, 359 (1912); A. ch. [9] *1*, 144 (1914).
[2]) Kaufmann und Müller, B. *51*, 123 (1918).
[3]) Nivière, Bl. [4] *29*, 217 (1921). [4]) Nord, Bi. Z. *103*, 315 (1920).
[5]) W. Wislicenus, Böklen und Reuthe, A. *363*, 340 (1908).
[6]) W. Wislicenus und Bilhuber, B. *51*, 1237 (1918); E. Müller, B. *51*, 252 (1918). [7]) Semmler, B. *42*, 584, 962 (1909); *43*, 1892 (1910).
[8]) Wohl und Berthold, B. *43*, 2185 (1910).

campher in *Camphyl-carbinol* in alkoholischer, wäßriger oder essigsaurer Lösung überführen[1]):

während Oxymethylenketone durch Natrium und Alkohole in *Glycole* übergehen, so der Oxymethylencampher in *Camphylglycol*[2]):

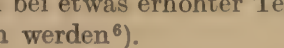
Die Reduktion der Oxymethylengruppe zum Methyl endlich kann in gewissen Fällen mittels colloidalen **Palladiums und Wasserstoff** erfolgen. Oxymethylen- und Äthoxy-methylen-acetessigester werden glatt zu *Methyl-acetessigester* reduziert, Oxymethylen-cyclohexanon zu *Methyl-cyclohexanon*, während Oxymethylen-campher nur unvollkommen reduziert wird, besser anscheinend in Form der Cl-verbindung[3])

V. CHO ⟶ CH_3.

In der Fettreihe gelingt die Reduktion der Aldehyd- zur Methylgruppe, wenn man sie zunächst in die Gruppe $CHCl_2$ überführt und diese, wie bei den entsprechenden Ketonderivaten, mit konzentrierter **Jodwasserstoffsäure** und rotem **Phosphor** reduziert. (Vgl. Red. Gruppe VIII, 1.)

In der aromatischen Reihe kann die Reduktion auch direkt durch Jodwasserstoff erfolgen[4]) oder über die Chlorverbindungen mittels **Zinkstaub und Salzsäure.**

Es ist also zum Beispiel m-Nitrobenzaldehyd zu dem sonst schwerer zugänglichen *m-Toluidin* reduzierbar, und zwar mit guter Ausbeute, wenn man den Aldehyd zunächst durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in m-Nitrobenzalchlorid überführt und dies in alkoholischer Lösung mit **Zinkstaub** und **Salzsäure** behandelt. Wenn nach ev. mehrtägiger Einwirkung bei 10—12° Wasserzusatz keine Trübung mehr bewirkt, so erwärmt man, (nicht eher), wobei jetzt die Substitution des Chlors durch Wasserstoff rasch vor sich geht. Zum Schluß wird Natronlauge zugegeben und das *m-Toluidin* mit Dampf abgeblasen[5]).

In gewissen Fällen, wie bei dem Chlorid  kann die Reduktion auch bei etwas erhöhter Temperatur durch **Eisessig und Zinkstaub** vorgenommen werden[6]).

---

[1]) Rupe, Ackermann und Takagi, H. c. A. *1*, 452 (1918); Rupe, D. R. P. 307357 (1918).

[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 123909 (1901); 127855 (1902); Verbesserung durch Bredt, A. *366*, 62 (1909).

[3]) Kötz und Schäffer, B. *45*, 1952 (1912); J. pr. *88*, 604 (1913); J. D. Riedel, D. R. P. 266405 (1913).

[4]) Vgl. z. B. Gattermann, A. *347*, 381 (1906).

[5]) Widmann, B. *13*, 676 (1880); *14*, 1403 und 2583 (1881).

[6]) Pauly, B. *42*, 421 (1909).

Als besonders wertvoll hat sich das Verfahren von Wolff[1]) herausgestellt (vgl. Red. VIII, 1), wonach **Hydrazone** von Aldehyden durch mehrstündiges Erhitzen mit **Natriumäthylat** auf 160—180° sehr glatt zu Kohlenwasserstoffen bzw. Derivaten reduziert werden:

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_3 + N_2$$

So geht Anisaldehyd in *p-Kresolmethyläther*, Furfurol in *α-Methylfuran* über usf.[1]). An Stelle von Natriumäthylat kann auch festes Ätzkali benutzt werden[2]). Auch durch Erhitzen der Aldehyde mit überschüssigem **Hydrazin** allein läßt sich die gleiche Reduktion bewirken. So werden 2 g Benzaldehyd mit 5 g Hydrazin 14 Stunden auf 200° erhitzt, vollständig in *Toluol* verwandelt[3]). Auch bei komplizierten Aldehyden ist die Reaktion gut ausführbar, das Alkaloid Pelletierin läßt sich glatt in *i-Coniin* umwandeln[4]).

Vortrefflich gelingt die Reduktion der Aldehydgruppe auch nach dem Verfahren von Clemmensen[5]), wonach Aldehyde durch Erhitzen mit **amalgamierten Zink** und **konz. Salzsäure** oft glatt reduziert werden. Benzaldehyd liefert *Toluol* (46%), Önanthaldehyd *n-Heptan* (72%), Salicylaldehyd *o-Kresol* (70%), p-Oxybenzaldehyd *p-Kresol* (90%), Resorcylaldehyd *Kresorcin* usf. (Genaueres vgl. VIII, 1.)

Elektrolytische Reduktion an Cadmiumelektroden führt ebenfalls CHO unter bestimmten Bedingungen in CH_3 über[6]).

Demgegenüber fallen andere Methoden, die sich weiterer Umwege bedienen, so interessant sie zuweilen auch sind, kaum ins Gewicht. Auf einem solchen Wege, der durch das Schema

$$CHO \rightarrow CH_2OH \rightarrow CH_2Cl \rightarrow CH_3$$

gekennzeichnet ist, ist Perillaaldehyd in *Limonen*, Myrtenal in *Pinen* verwandelt worden[7]). Auch über die Mercaptale der Aldehyde kann die Reaktion hinwegführen. Das Mercaptal des Benzoylacetaldehyds ist durch **Zinkstaub** und **Natronlauge** leicht in *Äthyl-phenylketon* überführbar[8]).

Über die Reduktion von Oxymethylenverbindungen von Ketonen vgl. Red. IV, 4.

VI. CO ⟶ CHOH; CO ⟶ C(OH), Pinakonbildungen.

1. Aliphatische und alicyclische Ketone. (S. 207.)
2. Fettaromatische Ketone. (S. 209.)
3. Aromatische und heterocyclische Ketone. (S. 209.)
4. Pinakonbildungen bei fetten, fettaromatischen und aromatischen Ketonen. (S. 211.)
5. Reduktion ungesättigter Ketone. (S. 212.)
6. Aminoketone. (S. 213.)
7. Ketonsäuren. (S. 216.)
8. Diketone und Chinone. (S. 217.)
9. Ketonalkohole. (S. 225.)

[1]) L. Wolff, A. *394*, 86 (1912). [2]) Kishner, C. 1914, I, 1497.
[3]) Staudinger und Kupfer, B. *44*, 2212 (1911).
[4]) Heß und Eichel, B. *50*, 1192 (1917).
[5]) Clemmensen, B. *46*, 1840 (1913).
[6]) Tafel und Schepss, B. *44*, 2148 (1911); Schepss, B. *46*, 2564 (1913).
[7]) Semmler und Bartelt, B. *40*, 1363 (1907); Semmler und Zaar, B. *44*, 52, 815 (1911). [8]) Kelber und Schwarz, B, *45*, 2484 (1912).

1. Reduktion aliphatischer und alicyclischer Ketone.

Die Bildung sekundärer aliphatischer oder alicyclischer Alkohole gelingt leicht in alkalischer Lösung; als Reduktionsmittel verwendet man **Natrium**, das man direkt oder auf die feuchte ätherische Lösung des Ketons einwirken läßt, oder **Natriumamalgam.** Zur Darstellung von *Isopropylalkohol* aus Aceton verfährt man z. B. folgendermaßen. Wäßrige konzentrierte Pottaschelösung übergießt man mit 6—700 Teilen Aceton und trägt 200—250 Teile Natrium in kleinen Stücken ein, fraktioniert dann die obere Schicht und erhält daraus den Alkohol nebst 60—75 Teilen *Pinakon*, das als Nebenprodukt entsteht[1]):

$$2\,CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2.$$

Wäßrige Acetonlösung wird auch gut durch Natriumamalgam zu *Isopropylalkohol* reduziert. Nach dem Abdestillieren des Reaktionsproduktes entwässert man das Destillat durch Pottasche und führt den Alkohol in die feste Chlorcalciumverbindung über, die nach dem Trocknen durch Erhitzen zerlegt wird[2]).

Aluminiumamalgam ist zuweilen auch mit Vorteil verwendbar, so bei Ketonsäureestern, wenn keine Verseifung eintreten soll. Oxalessigester gibt so 80% *Apfelsäureester*[3]) (vgl. VI, 7).

Höhere Ketone löst man in Benzol und behandelt diese Lösung nach Zugabe von Wasser mit Natrium, z. B. gelingt so die Reduktion des Methylisopropylketons[4]), besser noch in ätherischer Lösung.

Reduktion von Methylbutylketon. Man löst 150 g Methyl-sek.-Butylketon im doppelten Volumen Äther, unterschichtet mit 250 ccm Wasser und trägt allmählich 75 g Natrium in Portionen von 2 g ein unter tüchtigem Durchschütteln. Bei der Fraktionierung siedet die Hauptmenge bei 125—140° und stellt fast reines *Methyl-sek.-Butylcarbinol* dar, bei 230—260° das zugehörige *Pinakon*; beide sind durch Fraktionieren leicht rein zu erhalten[5]). Die Reduktion ist zu Ende, wenn eine Probe keine Bisulfitverbindung mehr gibt.

Pinakone werden stets daneben erhalten, doch bei der alkalischen Reduktion weniger, als in saurer Lösung. Manche aliphatischen Ketone, wie z. B. das Dibenzylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ lassen sich aber überhaupt nicht in saurer Lösung reduzieren. Man reduziert es in ätherischer Lösung durch Natrium, indem man statt mit Wasser besser mit Bicarbonatlösung unterschichtet[6]).

Alicyclische Ketone werden ebenso wie fette Ketone reduziert. Cyclopentanon z. B. in mit Wasser vermischter ätherischer Lösung durch Natrium zum *Cyclopentanol*[7]). Auch mit **Natrium und absolutem Alkohol** ist die Reduktion bei beiden Klassen ausführbar, so z. B. beim Suberon, das in *Suberol* übergeht[8]), ferner beim Methylglyoxalacetal, das 60% reines *Milchsäurealdehydacetal* liefert[9]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(OC_2H_5)_2$$

Dagegen kann in der cyclischen Camphononsäure und ähnlich gebauten Säuren das Carbonyl selbst durch Natrium und Amylalkohol nicht reduziert

[1]) Friedel und Silva, J. *1873*, 340.
[2]) Friedel, A. *124*, 327 (1862); Linnemann, A. *136*, 38 (1865).
[3]) H. Wislicenus, J. pr. *54*, 60 (1896). [4]) Münch, A. *180*, 333 (1875).
[5]) J. Wislicenus, A. *219*, 309 (1883).
[6]) Bogdanowska, B. *25*, 1271 (1892). [7]) Hentzschel, A. *275*, 322 (1893).
[8]) Markownikow, B. *26*, Ref. 813 (1893).
[9]) Wohl und Lange, B. *41*, 3612 (1908).

werden[1]), höchstens durch tagelange Behandlung mit **Kaliumamalgam**, sehr leicht aber durch **elekrolytisch erzeugten Wasserstoff** im Zustande der Überspannung. So gelingt auch die Reduktion der Camphocarbonsäure zu *Borneolcarbonsäure*[2]), andrerseits ist Camphenilon durch Natrium und Alkohol gut zu *Camphenilol* reduzierbar[3]). Auch Ketonalkohole sind elektrolytisch in Glycole überführbar[4]).

Fette wie alicyclische Ketone gehen beim Überleiten ihrer mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über **reduziertes erhitztes Nickel** sehr leicht und glatt in Alkohole über. Aceton liefert bei 115—125° *Isopropylalkohol*, Methyläthylketon bei 130° *Butanol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Diäthylketon *Pentanol*(-3) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei 130—140°, Methylisopropylketon bei 130—150° *Methylisopropylcarbinol* usf. Cyclohexanon liefert bei 170° glatt *Cyclohexanol*[5]). Die Reaktionstemperatur wird etwas höher gewählt, als der Siedepunkt des Alkohols liegt. Beim Campher muß sie niedriger gehalten werden[6]). Auch unter hohem Druck finden Reduktionen von Ketonen statt bei Gegenwart von CuO, ZnO, Ni und bei Temperaturen von 280—300°[7]). Genaueres über die Methode vgl. Red. Gr. XIII, 2.

Die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen gelingt oft sehr glatt durch die katalytische Reduktionsmethode mittels **Platin und Wasserstoff,** wobei das Platin in Form von Platinschwarz oder als kolloidales Platin verwendet werden kann (vgl. Red. Gr. XIII, 5). Man versetzt das Keton in wäßriger oder ätherischer Lösung mit Platinschwarz und leitet Wasserstoff ein. So geht Aceton vollständig in *Isopropylalkohol* über, Methyläthylketon in *sek. Butylalkohol*, Cyclopentanon in *Cyclopentanol*, Menthon in *Menthol*, Acetophenon in *Methylphenylcarbinol*. Das Lösungsmittel spielt eine wesentliche Rolle[8]). Bei Verwendung von **kolloidalem Platin** wird **Eisessig** als Lösungsmittel angewandt.

Reduktion von Dihydro-isophoron zu Dihydro-isophorol. 1 g H_2PtCl_6 und 1 g Gummi arabicum, gelöst in 100 ccm Wasser und 125 ccm Eisessig wird mit 10 ccm einer kolloidalen Platinlösung, enthaltend 0,02 g Platin (Keimwirkung) versetzt und nach Hinzufügen von 4,6 g Dihydrophoron mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption der berechneten Menge Wasserstoff (0,73 l) erfolgt in einer halben Stunde. Die Lösung wird danach alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl erstarrt bald zu Krystallen des Dihydro-isophorols[9]).

Bei der Reduktion alicyclischer Ketone können sich unter Umständen stereoisomere Alkohole bilden; so entsteht bei der katalytischen Reduktion des 2,4,5-Trimethylcyclohexanons-1 in saurer Lösung eine *cis*-Form, in alkalischer Lösung mit Natrium und Alkohol eine *trans*-Form[10]). Vgl. Red. XIII, 8.

Hochmolekulare fette Ketone lassen sich durch **Natriumhydroxyd und Alkohol** glatt zu sek. Alkoholen reduzieren, wenn man sie (2 Mol.) damit (1 Mol. NaOH) 3—6 Stunden auf 200—300° erhitzt. Stearon liefert so *Pentatriakontanol*. Auch Aldehyde und andere höhere Oxydationsprodukte sind so reduzierbar[11]).

---

[1]) Lapworth und Leuton, Soc. *79*, 1287 (1901).
[2]) Bredt, J. pr. *84*, 792 (1911); *95*, 63 (1917); A. *366*, 16 (1909).
[3]) Komppa, A. *366*, 72 (1909). [4]) Plauson und Vielle, C. 1921, II, 735.
[5]) Sabatier und Senderens, C. r. *137*, 301 und 1025 (1903); Mailhe, C. *1914*, I, 1993. [6]) Chem. Fabrik auf Aktien, D. R. P. 213154 (1909).
[7]) Ipatiew und Balatschinsky, B. *44*, 3459, 3461 (1911).
[8]) Vavon, C. r. *155*, 286 (1912); C. 1912, II, 1273.
[9]) Skita und Meyer, B. *45*, 3593 (1912); Skita, B. *48*, 1496 (1915).
[10]) Skita, B. *53*, 1797 (1920).
[11]) G. Schicht, A.-G. in Aussig, D. R. P. 327510 (1920).

Auch auf biochemischem Wege sind Ketone, aliphatische wie fett-aromatische in Alkohole überführbar, die so in optisch-aktiven Formen erhalten werden. Die Reduktion gelingt durch 10—20tägige Behandlung der Ketone mit **Hefe** und Rohrzucker, z. B. beim Methyläthylketon, Methylpropylketon, Acetophenon u. a., die Ausbeute beträgt indessen nur etwa 10%[1]).

2. Reduktion fettaromatischer Ketone.

Fettaromatische Ketone werden am besten durch **Natrium** (die gleiche Menge) und **Alkohol** (zehnfache Menge) in der Siedehitze zu Carbinolen reduziert[2]).

Man versetzt nach der Reduktion mit Wasser, destilliert den Alkohol mit Glasperlenaufsatz ab, wobei etwas Styrol und gesättigter Kohlenwasserstoff mit übergehen, äthert den Rückstand aus und fraktioniert. Aus 20 g Acetophenon erhält man 8 g *Methylphenylcarbinol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$ neben hochsiedenden Ölen, aus 100 g Acetopseudocumol 60 g *Pseudocumylmethylcarbinol*, aus Äthylacetophenon $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ 80% des zugehörigen Carbinols, aus Propionyltoluol 80% *Tolyläthylcarbinol* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, aus Propionylanisol 60% *Anisyläthylcarbinol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$.

Diese Methode dürfte allen älteren, insbesondere der Einwirkung von Natriumamalgam[3]), vorzuziehen sein. Nur Aluminiumamalgam und das katalytische Verfahren (vgl. unter Nr. 1) dürfte sich noch empfehlen, z. B. zur Reduktion der empfindlichen Aminoacetobrenzcatechine zum *Adrenalin* und seinen Derivaten[4]) (vgl. VI, 6.)

In gewissen Fällen besitzt das **Natriumamalgam** jedoch Vorzüge. So kann das Homoveratroyl-ω-amino-acetoveratron nur durch dieses Mittel in neutraler Lösung zum gesuchten Alkohol, dem *Homoveratroyl-oxy-homoveratrylamin* reduziert werden:

$$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$$
$$\rightarrow (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$$

und auch bei andern acylierten Aminoketonen gelingt so die Reduktion[5]).

3. Reduktion aromatischer und heterocyclischer Ketone (vgl. auch VI, 6).

Für die Reduktion rein aromatischer Ketone eignet sich, von gewissen Ausnahmen abgesehen, besonders das Verfahren mittels **Zinkstaub und Alkali** auch im größeren Maßstabe.

Benzhydrol aus Benzophenon. 1 Teil Benzophenon in 10—20 Teilen Alkohol gelöst und mit 5—10 Teilen Zinkstaub sowie einigen ccm sehr konzentrierter wäßriger Kalilauge versetzt, läßt man einige Tage an warmem Orte stehen. Dann sättigt man die Lösung mit Kohlensäure, filtriert Zink und ausgeschiedene Salze ab und läßt die Lösung nach dem Einengen krystallisieren. Man erhält 60—80% der Theorie an *Benzhydrol*[6]).

Aluminiumamalgam liefert mit aromatischen Ketonen, wie mit allen Ketonen, ebenfalls *Hydrole*[7]), daneben aber auch oft viel Pinakon[8]).

[1]) Neuberg und Nord, B. *52*, 2237 (1919).
[2]) Klages und Allendorff, B. *31*, 1003 (1898); B. *35*, 2245 (1902).
[3]) Vgl. z. B. Emmerling und Engler, B. *6*, 1006 (1873).
[4]) Bayer & Co., D. R. P. 254438 (1912), 256750 (1913).
[5]) Pictet und Gams, B. *42*, 2950 (1909), *43*, 2384 (1910).
[6]) Elbs, J. pr. *33*, 184 (1886). [7]) Hans Wislicenus, J. pr. *54*, 60ff. (1896).
[8]) Böeseken und Cohen, C. *1915*, I, 1375; Cohen, R. *38*, 72, 113 (1919), C. *1919*, I, 832.

Auch bei hoher Temperatur sind die Benzophenone durch **Alkohol** gut reduzierbar. 1 g Benzophenen mit 5 ccm absoluten Alkohol 6 Stunden auf 300—320° im Rohr erhitzt, ergibt glatt *Benzhydrol* neben Acetaldehyd; Fluorenon ebenso glatt *Fluorenalkohol*[1]). Das letztgenannte Keton wird aber am bequemsten durch **Zinkstaub und Ammoniak** in den Alkohol übergeführt, während Xanthon am besten durch Zinkstaub und **alkoholische Natronlauge** zu *Xanthydrol* reduziert wird[2]).

Fluorenol aus Fluorenon. Man löst 20 g Fluorenon in 50 ccm Alkohol, versetzt mit 500 ccm konzentriertem Ammoniak und kocht unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniakgas mit einem Überschuß von Zinkstaub. Nach 2 Stunden filtriert man, wobei das Filtrat zu einer Gallerte schneeweißer langer Nadeln von *Fluorenalkohol* erstarrt[3]).

Für Ketone vom Typus des Michlerschen Ketons, des *Tetramethyldiaminobenzophenons*, eignet sich am besten **Natrium und Äthylalkohol**[4]) oder **Amylalkohol**[5]), wobei 70% Ausbeute an *Tetramethyldiamino-benzhydrol* erhalten werden. **Natriumamalgam** ergibt das *Hydrol* in alkoholischer Lösung sogar quantitativ[6]). Dasselbe Mittel führt auch andere Ketone in Carbinole über, so das Phenyl-β-naphtylketon in *Phenyl-β-naphtylcarbinol*[7]).

Die Technik benutzt bei dem Michlerschen Keton die für das Laboratorium weniger bequeme Methode der Reduktion durch Zinkstaub in amylalkoholisch-alkalischer Lösung[8]).

An Stelle von Natrium und Amylalkohol kann zuweilen mit demselben Erfolge auch **Natriumamylat** verwandt werden. Benzophenon gibt bei halbstündigem Kochen damit *Benzhydrol*[9]). Auch durch Erhitzen mit **alkoholischer Kalilauge** kann derselbe Zweck erreicht werden, beim Benzophenon durch Erhitzen im Rohr auf 160°[10]), beim Di-p-tolylketon schon bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade[11]). Auch halogenierte Ketone sind ebenso in Hydrole umwandelbar[12]). **Calcium und Alkohol** führt Benzophenon in kurzer Zeit ebenfalls in *Benzhydrol* über[13]).

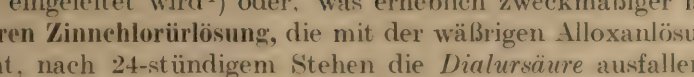
Ketone der Chiningruppe wie Chininon, Dihydrocinchoninon, Cinchotoxin u. a. lassen sich zu den entsprechenden sek. Alkoholen, also zu *Chinin* (neben *Chinidin*), *Dihydrocinchonin* (neben *Dihydrocinchonidin*) usw. reduzieren, wenn man sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von **Natriumäthylat** mit **Aluminiumpulver** oder **Zinkstaub** in der Wärme behandelt. In derselben Weise werden Chinolylaminoketone zu den entsprechenden Carbinolen reduziert[14]).

Um Alloxan I in Dialursäure II bzw. Alloxantin überzuführen, bedient man sich entweder des **Schwefelwasserstoffs,** der in eine siedende Lösung des

---

[1]) Kerp, B. *28*, 1476 (1895). [2]) Meyer und Saul, B. *26*, 1276 (1893).
[3]) Werner und Grob, B. *37*, 2896 (1904).
[4]) Klages und Allendorff, B. *31*, 1002 (1898).
[5]) Möhlau und Klopfer, B. *32*, 2148 (1899).
[6]) Möhlau und Heinze, B. *35*, 360 (1902).
[7]) Perrier und Caille, Bl. [4] *3*, 736 (1908).
[8]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 27032.
[9]) Diels und Rhodius, B. *42*, 1072 (1909).
[10]) Zagumenny, B. *9*, 276 (1876).
[11]) Erdmann, Zur Kenntnis der Pinakone, Diss. Rostock *1910*, 109.
[12]) Montagne und Moll van Charante, R. *31*, 298 (1912), C. *1913*, I, 280.
[13]) Marschalk, B. *43*, 642 (1910).
[14]) Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., D. R. P. 330813 (1920).

Ketons eingeleitet wird[1]) oder, was erheblich zweckmäßiger ist, einer stark **salzsauren Zinnchlorürlösung,** die mit der wäßrigen Alloxanlösung zusammengebracht, nach 24-stündigem Stehen die *Dialursäure* ausfallen läßt[2]).



Die *Alkyl-alloxantine* werden am besten mittels **Zinnchlorür** aus den zugehörigen Alloxanen bereitet; sie lassen sich dann durch Natriumamalgam zu *Dialursäuren* weiter reduzieren[3]).

4. Pinakonbildungen bei fetten, fettaromatischen und aromatischen Ketonen. (Vgl. auch Red. Gr. VII).

Wie schon unter 1., S. 207 angegeben, entstehen immer bei der Reduktion der Ketone als Nebenprodukte Pinakone und zwar in der Fettreihe schon durch alkalische Reduktionsmittel in beträchtlicher Menge, während mit letzteren in der aromatischen Reihe die Pinakonbildung zuweilen ganz ausbleibt. Saure reduzierende Agenzien bewirken hier und bei den fettaromatischen Ketonen diese Verkettung zweier Molekeln oft dagegen ganz glatt.

Um das einfachste Pinakon, das *Tetramethyl-äthylenglycol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ aus Aceton darzustellen, behandelt man Aceton, das mit starker Kalilauge unterschichtet ist, mit **Natrium,** wobei aber hauptsächlich Isopropylalkohol entsteht[4]). Diese Methode, die nur etwa 10 % *Pinakon* liefert, ist dadurch verbessert worden, daß man das Natrium auf das Aceton bei Gegenwart von Äther oder Petroläther einwirken läßt[5]). Wesentlich besser noch gelingt die Reduktion des Acetons durch aktivierte Metalle, besonders **Magnesium- und Aluminiumamalgam.**

Reduktion des Acetons zu Pinakon. Man löst 20 g Sublimat in 200 g trocknem Aceton und gießt die Lösung nach und nach auf feinen Magnesiumdraht, der sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet. Nach der ersten lebhaften Einwirkung erwärmt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und gewinnt durch Destillation 70 g *Pinakon* in Krystallen[6]).

In ganz ähnlicher Weise gewinnt man aus den homologen Acetonen die *homologen Pinakone*, z. B. *Dimethyl-dipropylglycol* aus Methyl-propylketon, wenn man die in Benzol oder Toluol gelösten Ketone mit Aluminium- oder Magnesiumamalgam behandelt, nötigenfalls unter Zusatz von Halogenen als Katalysatoren[7]). Auf elektrolytischem Wege lassen sich die fetten Ketone gleichfalls in Pinakone überführen, nicht in alkalischer, sondern in schwefelsaurer Lösung[8]). Auch hier läßt sich die Ausbeute stark steigern, wenn man **Bleikathoden** (mit 4 % Kupfergehalt) verwendet. Dabei erhält man Pinakon und Isopropylalkohol im Verhältnis von 30 : 1[9]). Auch andere Metall-

[1]) Liebig und Wöhler, A. *26*, 276 (1838); E. Fischer, A. *215*, 258 (1882).
[2]) Baeyer, A. *127*, 13 (1863).
[3]) Techow, B. *27*, 3082 (1894); Biltz und Damm, B. *46*, 3662 (1913), Biltz, B. *45*, 3674 (1912). [4]) Thiele, B. *27*, 455 (1894).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 248252 (1912).
[6]) Holleman, R. *25*, 206 (1906).
[7]) Bayer und Co., D. R. P. 241896 (1911), 251330 (1912), 251331 (1912).
[8]) Merck, D. R. P. 113719 (1900).
[9]) Bayer & Co., D. R. P. 306523 (1918).

mischungen, wie Blei-, Zinn- oder Messingkathoden sind verwendbar, noch besser Graphitkathoden[1]).

Acetophenon liefert mit **Natriumamalgam** in verdünnten Alkohol reduziert, im wesentlichen *Acetophenonpinakon*[2]). Auch hier ist Aluminiumamalgam vorzuziehen[3]). Ebenso bei den Homologen, die auch bei der Einwirkung von **Zinkstaub und alkoholischem Kali** sich bilden, z. B. *Isopropylphenylpinakon* aus Isopropyl-phenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$[4]). Gut gelingt auch die Reduktion fettaromatischer (nicht fetter) Ketone zu Pinakonen durch **Zinkstaub und Eisessig** bei 100°[5]), eine Methode, die bei rein aromatischen Ketonen nahezu quantitative Ausbeute ergibt.

Benzpinakon aus Benzophenon. Man reduziert z. B. 1 Teil Benzophenon mit 29 Teilen Zinkspänen, 8 Teilen Eisessig und 2 Teilen Wasser eine Viertelstunde bei mäßigem Erwärmen, wonach das schwer lösliche *Benzpinakon* in einer Ausbeute von 92% auskrystallisiert[6]).

In saurer Lösung können die entstandenen Pinakone unter Umständen sofort in Pinakoline übergehen, so das Benzophenon bei der Reduktion mit Aluminiumbronze und konz. Schwefelsäure in β-Benzpinakolin[7]).

Auch bei der elektrolytischen Reduktion der Ketone in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge bilden sich *Pinakone*. Acetophenon gibt so *Acetophenonpinakon*, Benzil *Benzoinpinakon*[8]) $(C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(C_6H_5)(OH)—)_2$.

Endlich sei noch erwähnt, daß reinaromatische, langsamer die fettaromatischen Ketone durch absoluten Alkohol bei direkter Sonnenbestrahlung in Pinakone übergehen, Benzophenon (4 g) nahezu quantitativ in *Benzpinakon* (3,6 g) $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (C_6H_5)_2$. Alloxan liefert ebenso das zugehörige Pinakon (?) Alloxantin[9]). Letzterer Vorgang kann auch durch verschiedene andere Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Phenylhydrazin usw., bewirkt werden. (Vgl. VI, 3.)

Daß isocyclische Ketone ebenfalls, oft am besten durch Natrium in ätherischer Lösung, Pinakone bilden, ist bereits unter 1. erwähnt. Campherphoron gibt so z. B. *Campherphoron-pinakon*[10]).

5. Reduktion ungesättigter Ketone.

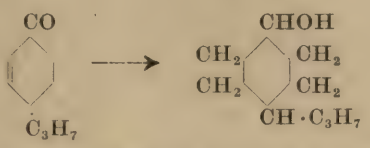
Bei der Einwirkung schwachwirkender Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, werden α-β-ungesättigte Ketone nicht in Alkohole übergeführt, sondern nur an der Doppelbindung reduziert. (Vgl. Red. Gr. XIII, 5.) Stärkere Mittel reduzieren wohl die Ketogruppe, bewirken aber auch eine gleichzeitige Lösung der Doppelbindung, so daß ein gesättigter sekundärer Alkohol entsteht.

---

[1]) Bayer & Co., D. R. P. 324919, 324920 (1920).
[2]) v. Buchka, B. *10*, 1714 (1877).
[3]) Tutin, Caton und Hann, Soc. *95*, 2113 (1909).
[4]) Claus, J. pr. *46*, 481 (1892). [5]) Elbs u. Schmitz, J. pr. *51*, 591 (1895).
[6]) Zagumenni, B. *14*, 1402 (1881).
[7]) Eckert und Pollak, M. *38*, 11 (1917).
[8]) Kauffmann, Z. El. Ch. *4*, 461 (1898).
[9]) Ciamician und Silber, B. *33*, 2912 (1900); *34*, 1537 (1901); *36*, 1575 (1903).
[10]) Kerp, A. *290*, 143 (1896).

So liefert Carvon mit **Natrium und Alkohol** *Dihydrocarveol* (Formeln s.u.)[1]).

Die Reduktion zum gesättigten Alkohol gelingt häufig sehr gut durch Einwirkung von Natrium auf die feuchte ätherische Lösung des Ketons; so geht z. B. das Δ^2-Isopropylcyclohexenon in *Isopropylcyclohexanol* über[2]):



Ebenso liefert Mesityloxyd *Methyl-isobutyl-carbinol*[3])

$$(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

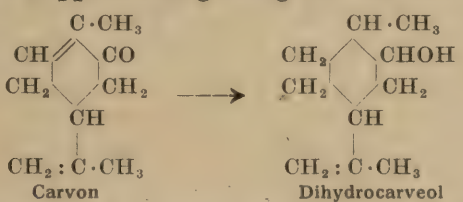
Benzalaceton geht durch **Natriumamalgam** in einen *Phenylbutylalkohol* über[4]).

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Auf direktem Wege gelingt es nicht, die Carbonylgruppe allein zu reduzieren und die Doppelbindung zu erhalten, wohl aber auf dem Umwege über die Oxime, indem man diese reduziert und in den erhaltenen primären Aminen die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt. (Vgl. Red. Gruppe XIV, 3.) Nur in der Benzalbrenztraubensäure scheint die CO-gruppe leichter durch Reduktionsmittel angegriffen zu werden, als die Doppelbindung. Sie läßt sich durch einen geringen Überschuß der berechneten Menge an Natriumamalgam zur *β-Benzal-α-oxypropionsäure* reduzieren[5]).

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$$

Befindet sich dagegen die Doppelbindung nicht in α-β-Stellung, sondern um ein oder mehrere Kohlenstoffatome entfernt, so wird nur das Carbonyl angegriffen, und die Doppelbindung bleibt intakt. So liefert Methylheptenon $(CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol behandelt das *Methylheptenol*[6]) $(CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Bei dem oben angeführten Übergang des Carvons in *Dihydrocarveol* bleibt daher die eine Doppelbindung völlig unverändert:



Carvon Dihydrocarveol

Die angeführten Beispiele ließen sich um zahlreiche vermehren[7]).

6. Reduktion von Aminoketonen.

Die Reduktion von Aminoketonen zu Aminoalkoholen gelingt in sehr verschiedener Weise, doch hängt der Erfolg ab von der Stellung der Amino-

[1]) Wallach, A. *275*, 111 (1893). [2]) Wallach, A. *359*, 283 (1908).
[3]) Kerp, A. *290*, 148 (1896). [4]) Engler und Leist, B. *6*, 255 (1873).
[5]) Erlenmeyer, A. *36*, 2529 (1903); Bougault, A. ch. [8] *14*, 145 (1908).
[6]) Wallach, A. *275*, 171 (1893).
[7]) z. B. Knoevenagel, A. *289*, 143 (1896); *297*, 182 (1897); Auwers und Hessenland, B. *41*, 1790 (1908).

gruppe zur Ketogruppe. Ist erstere durch mehr als ein Kohlenstoffatom von dem Carbonyl getrennt, so macht die Reduktion meist keine Schwierigkeiten, haftet sie dagegen am α-ständigen Kohlenstoffatom, so findet bei der Reduktion leicht eine Loslösung der Aminogruppe statt. So wird Piperidoaceton in saurer wie alkalischer Lösung durch **Natriumamalgam** in *Piperidin* und *Isopropylalkohol* gespalten[1]), ebenso wird ω-Aminoacetophenon in saurer Lösung in *Ammoniak* und *Acetophenon* zerlegt[2]), analog Phenacyl-trimethyl-ammoniumbromid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$[3]), dagegen gelingt die Reduktion des Phenyl-aminoacetons $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ in schwach saurer Lösung bei 0° durch 4%iges Natriumamalgam zu *Phenyl-aminopropanol* $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CHOH \cdot CH_3$[4]) und ebenso die des isomeren Phenyl-aminoäthyl-ketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2)CH_3$ zum *Phenyl-aminoäthyl-carbinol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$[5]). Es scheint, daß die Ablösung des stickstoffhaltigen Komplexes um so leichter erfolgt, je mehr die Aminogruppe belastet ist. So wird Phenylaceton-trimethylammoniumchlorid durch Natriumamalgam in saurer Lösung glatt gespalten, während Phenylaceton-monomethylamin $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ noch mit guter Ausbeute zum Carbinol reduziert und nur zum kleinen Teil gespalten wird[6]).

Am besten gelingen die Reduktionen von α-Aminoketonen in neutraler Lösung und zwar entweder durch **Aluminiumamalgam** oder auf katalytischem Wege.

Um Methylamino-aceto-brenzcatechin (Adrenalon) $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ zum zugehörigen Alkohol, dem *Adrenalin* $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_3(OH)_2$, zu reduzieren, wird es in genau durch Schwefelsäure neutralisierter Lösung mit **Aluminiumspänen** und 1%iger **Mercurisulfatlösung** 3—4 Stunden behandelt. Die Reduktion kann auch durch Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden[7]). Trotzdem findet auch hier eine beträchtliche Spaltung statt[8]). Ganz glatt erfolgt dagegen die Umwandlung durch die Einwirkung von **Wasserstoff** bei Gegenwart von **Palladium** in kolloidaler oder feinverteilter Form, wobei anscheinend keine Spaltungen der α-Aminoketone mehr eintreten. So kann man z. B. Aminopropionyl-veratrol mit fast theoretischer Ausbeute in *Aminoäthyl-veratryl-carbinol* umwandeln,

$$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$$

und ebenso das entsprechende Brenzcatechinderivat[9]), das ω-Aminoacetophenon[10]), die ω-Aminoalkyl-chinolinketone[11]) u. a.

β-Aminoketone lassen sich in essigsaurer oder salzsaurer Lösung durch Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam zu Alkoholen reduzieren,

---

[1]) Stoermer und Dzimski, B. *28*, 2220 (1895).
[2]) Gabriel und Eschenbach, B. *30*, 1126 (1897).
[3]) Schmidt und Rumpel, Ar. *237*, 225 (1899).
[4]) Emde, Ar. *247*, 130 (1909).
[5]) E. Schmidt, C. *1911*, II, 33. Vgl. auch Jänecke, B. *32*, 1095 (1899).
[6]) Emde und Runne, Ar. *249*, 363, 369 (1911).
[7]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 157300 (1904).
[8]) Stolz, Ch. Z. *1906*, 982.
[9]) Bayer & Co., D. R. P. 254438 (1913), 256750 (1913).
[10]) Mannich und Thiele, Ar. *253*, 181 (1915).
[11]) Ad. Kaufmann, D. R. P. 282512 (1915).

doch tritt auch hier noch unter Umständen Spaltung ein. So geht z. B. 2-Methyl-3-methylamino-hexanon in 2-Methyl-3-methylamino-hexanol über[1]:

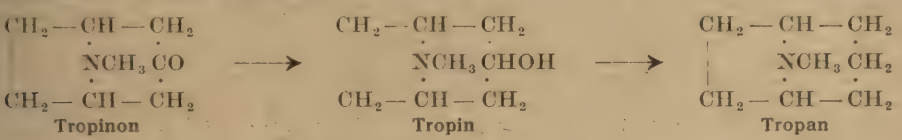
$$(CH_3)_2CH \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$$

Heterocyclische β-Aminoketone können entweder auch durch Natriumamalgam oder auf **elektrolytischem Wege** in sekundäre Alkohole verwandelt werden. Vinyldiacetonamin liefert so *Vinyldiaceton-alkamin*[2]), Triacetonamin *Triacetonalkamin*[3]).

Tropinon wird durch Reduktionsmittel entweder zu *Pseudotropin*, der stabilen, oder zu *Tropin*, der labilen geometrisch isomeren Form des Alkohols reduziert. Die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung führt hauptsächlich zu Tropin, während in schwach saurer Lösung Pseudotropin entsteht[4]).

Solche Aminoketone werden sehr gut auch durch **Zinkstaub** und **konzentrierte Jodwasserstoffsäure** zu Aminoalkoholen reduziert[5]).

Man löst Tropinon (10 g) in 120 g Jodwasserstoffsäure (1,96) und behandelt bei 0° mit 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen, wobei daneben noch eine weitergehende Reduktion zu *Tropan* stattfindet.



Chelidamsäure $\begin{matrix} CH \cdot CO \cdot CH \\ | \\ COOH \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$ läßt sich elektrolytisch und zwar an Bleikathoden recht gut zur *4-Oxypiperidin-2,6-dicarbonsäure* reduzieren[6]).

Für die Ketone der Pyridinreihe scheint **Natriumäthylat und Zinkpulver** ein recht geeignetes Reduktionsmittel zu sein.

Reduktion von Phenylpyridylketon zum Carbinol. Man versetzt 8 g α- oder γ-Phenylpyridylketon mit einer Lösung von 6 g Natrium in absolutem Alkohol und kocht mit 10 g Zinkstaub 3—4 Stunden am Rückflußkühler. Danach filtriert man und fällt das *Phenylpyridylcarbinol* mit Wasser aus, das durch Lösen in Säuren von neutralen Produkten getrennt wird[7]).

Die γ-Ketone der Chinolinreihe werden durch **Zinkstaub und Essigsäure** in guter Ausbeute zu den zugehörigen Carbinolen reduziert, so das 6-Methoxychinolyl-4-methylketon[8]), die Ketone der Pyrrolreihe entweder durch Natrium und Alkohol oder auf katalytischem Wege, wie die fettaromatischen Aminoketone (s. o.)[9]).

Von den Aminoketonen, die im freien Zustande, also ohne in ringförmige Verbindungen überzugehen, beständig sind, also den ε- und ζ-Aminoketonen, gehen erstere bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff, z. B. **Natrium und Alkohol,** in *heptacyclische Basen* über,

$$NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot CH_3,$$

---

[1]) M. Kohn, M. *28*, 423, 461 (1907); Blaise und Maire, Bl. [4], *3*, 543 (1908).
[2]) Harries, B. *29*, 2731 (1896). [3]) Schering, D. R. P. 95623 (1897).
[4]) Merck, D. R. P. 115517 (1900).
[5]) Willstätter und Iglauer, B. *33*, 1174 (1900).
[6]) Emmert und Herterich, B. *45*, 661 (1912).
[7]) Tschitschibabin, B. *37*, 1371 (1904).
[8]) Ad. Kaufmann, Kunkler und Payer, B. *46*, 62 (1913).
[9]) Heß, B. *46*, 3120, 3124, 4110 (1913); *52*, 988 (1919).

letztere ganz oder zum größeren Teil bei der Behandlung mit demselben Mittel in *Oxyamine*[1]), z. B.

$$NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow NH_2 \cdot (CH_2)_6CHOH \cdot C_6H_5.$$

Die Reduktion bleibt aber zuweilen aus[2]).

Rein aromatische Aminoketone lassen sich gut durch Natriumamalgam reduzieren, so p-Aminoacetophenon zu *p-Aminophenyl-methylcarbinol*[3]).

7. Reduktion von Ketonsäuren.

Ketonsäuren werden gut durch **Natriumamalgam** zu Alkoholsäuren reduziert, Lävulinsäure $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ z. B. durch Erhitzen mit Natriumamalgam in angesäuerter Lösung zu *Valerolacton*[4]) $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$. Ebenso wird Oxalessigester in schwefelsaurer Lösung zu *Äpfelsäureester* reduziert[5]), doch gelingt die Reduktion viel besser mit **Aluminiumamalgam,** indem man Oxalessigester $COOR \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$ in 5—10 Teilen Äther löst und mit Aluminiumamalgam behandelt, bis eine Probe in Alkohol keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Man erhält so 80% Ausbeute an *Äpfelsäureester*[6]) $COOR \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOR$.

Darstellung des Aluminiumamalgams. *Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser abgespült. Sodann läßt man darauf 1—2 Minuten lang eine ½%ige Sublimatlösung einwirken und wiederholt beide Operationen nochmals. Danach spült man sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt das aktivierte Aluminium unter leichtsiedendem Petroläther auf. Es zersetzt sich mit geringen Mengen von Wasser stürmisch nach: Al(27) + 3 HOH(54) = Al(OH)$_3$ + 3 H*[7]). *Genaueres über die Beschaffenheit des für die Darstellung des Amalgams notwendigen Aluminiums s. bei Thiele und Merck, A. 415, 265, Anm. 2 (1918).*

Auch in alkalischer Lösung gelingt die Reduktion mit Natriumamalgam gut. Acetoglutarsäure liefert glatt nach dem Ansäuern des Reaktionsproduktes *δ-Caprolacton-γ-carbonsäure*[8])

$$\begin{matrix} COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CH \text{———} O \end{matrix}$$

Genau so geht die Keto-isocamphoronsäure in das Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure, die Pinoylameisensäure in Oxyhomopinsäure über[9]) und die Mesoxalsäure in Tartronsäure[10]).

m-Benzoylbenzoësäure läßt sich zu *m-Benzhydryl-benzoësäure* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ reduzieren, wenn man sie mit Natriumamalgam und so viel Wasser behandelt, daß sich gerade alles löst. Nach 24 Stunden fällt das Natriumsalz der neuen Säure aus[11]). o-Benzoylbenzoësäure wird durch fünf- bis sechstägiges mäßiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit **Zink**

---

[1]) Gabriel, B. *42*, 1249, 1259, 4057 (1909); B. *43*, 356 (1910).
[2]) Böttcher, B. *46*, 3158 (1913). [3]) Rousset, Bl. [3], II, 321 (1894).
[4]) Wolff, A. *208*, 104 (1881).
[5]) W. Wislicenus, B. *24*, 3416 (1891); B. *25*, 2448 (1892).
[6]) Hans Wislicenus, J. pr. *54*, 60 (1896).
[7]) Hans Wislicenus und L. Kaufmann, B. *28*, 1325 (1895).
[8]) Fichter, B. *29*, 2368 (1896). [9]) Baeyer, B. *29*, 2792 und 2789 (1896).
[10]) Behrend und Prüsse, A. *416*, 233 (1918). [11]) Senff, A. *220*, 238 (1883).

und Salzsäure zur *o-Benzhydryl-benzoësäure* reduziert[1]). Auch mit Zink und Eisessig läßt sich die Reduktion bewirken, beim Erkalten krystallisiert das *Lacton* der Oxysäure aus[2]).

Auch auf **katalytischem Wege** lassen sich Ketonsäuren reduzieren. Lävulinsäure gibt beim Überleiten in Dampfform über fein verteiltes **Nickel** bei Gegenwart von **Wasserstoff** glatt *Valerolacton*[3]).

8. Reduktion von Diketonen, Chinonen, Chinonfarbstoffen und chinoiden Farbstoffen.

Während Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ und seine Homologen, z. B. Acetylpropionyl, bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in der Kälte *Pinakone* liefern, entsteht bei der Reduktion mit **granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure** in der Hitze in sehr guter Ausbeute ein *Ketonalkohol*, z. B. *Dimethylketol* $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$[4]). Analog geht Benzil durch Behandeln mit **Eisenfeile und Essigsäure** oder auch mit Zink und Salzsäure in alkalischer Lösung in *Benzoin* über, wobei daneben aber auch *Desoxybenzoin* entsteht[5]). Furil liefert mit **Natriumamalgam** zunächst *Furoin*, das aber dann weiter verändert wird[6]). Benzil wird in alkoholischer Lösung durch **Natriumhydrosulfit** sehr glatt in *Benzoin* umgewandelt[7]), durch die Einwirkung von 2 Mol. **Zinnchlorür** dagegen in *Hydrobenzoin*, ebenso wie das analoge Anisil[8]). Bewirkt man die Reduktion mittels **Zinkstaub, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure,** so läßt sich die theoretisch wichtige Zwischenstufe des *Stilbendiol-diacetats* festhalten, das in zwei stereoisomeren Formen auftritt[9]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(O \cdot Ac) = C(O \cdot Ac)C_6H_5$$

Behandelt man Diketone nach der Methode von Sabatier und Senderens, indem man ihre Dämpfe über erhitztes **reduziertes Nickel** leitet (vgl. Gruppe XIII, 2), so beobachtet man bei fetten und aromatischen Körpern ein sehr verschiedenes Verhalten. Während Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bei 220—230° *Dibenzyl* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ liefert, und analog Benzoylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bei 200° bis zu 80% *n-Butylbenzol* $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3CH_3$, geht Diacetyl bei 140—150° in ein Gemisch von gleichen Teilen *Dimethylketol* und *Dimethyläthylenglycol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ über. Acetylaceton wird bei 150° teilweise in *Aldehyd* und *Aceton* gespalten.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2 = CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3,$$

25% des Diketons gehen aber in das *Pentanolon* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ über. Acetonylaceton liefert bei 190° vollständig das zugehörige *Glycol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, das sofort in das Oxyd $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ umgewandelt wird[10]).

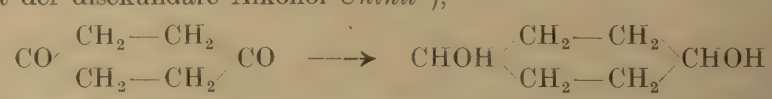
O

[1]) Zincke, A. *161*, 102 (1872); Rotering, J. *1875*, 596.
[2]) Ullmann, A. *291*, 23 (1896). [3]) Sabatier u. Mailhe, A. ch. [8] *16*, 70 (1909).
[4]) v. Pechmann und Dahl, B. *23*, 2421 (1890); Diels und Stephan, B. *40*, 4336 (1907). [5]) Zinin, A. *119*, 177 (1861).
[6]) E. Fischer, A. *211*, 221 (1882). [7]) Grandmougin, J. pr. *76*, 137 (1907).
[8]) Apitzsch und Metzger, B. *37*, 1677 (1904).
[9]) Thiele, A. *306*, 143 (1899). [10]) Sabatier u. Mailhe, C. r. *144*, 1086 (1907).

Mittels **reduzierten Palladiums** läßt sich Acetylaceton unter hohem Druck durch Wasserstoff zu dem zugehörigen zweiatomigen Alkohol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ reduzieren, während bei Verwendung von Nickel hauptsächlich *Methylpropylketon* entsteht[1]).

Auf biochemischem Wege können Diketone, wie Diacetyl und Benzil durch gärende **Hefe** reduziert werden, ersteres zu linksdrehendem *Butylenglycol*, letzteres zu schwach linksdrehendem *Benzoin*[2]).

Behandelt man das alicyclische p-Diketohexamethylen mit **Natriumamalgam,** und zwar unter fortwährendem **Durchleiten von Kohlensäure,** so entsteht der disekundäre Alkohol *Chinit*[3]),

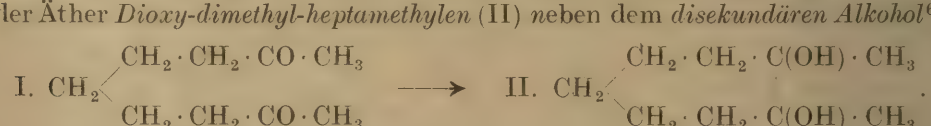


und nach derselben Methode wird Diketo-apocamphersäureester in *Dioxy-apocamphersäureester* verwandelt[4]):

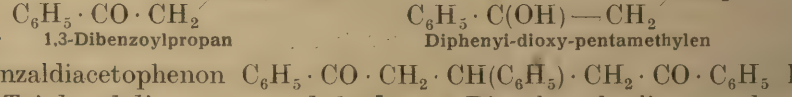
Chinit entsteht auch aus Chinon nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens unterhalb 190°, während zwischen 190 und 200° unter Wasserstoffabspaltung *Hydrochinon* und bei noch höherer Temperatur *Phenol* und *Benzol* gebildet werden[5]).

Über die Reduktion des Triketohexamethylens (Phloroglucins) zum *Phloroglucit* vgl. Gruppe XIII, 8.

Die Diketone neigen bei einer bestimmten Stellung der Carbonylgruppen zu intramolekularer Pinakonbildung. Behandelt man Diacetylpentan (I) in ätherischer Lösung nach Zusatz von konzentrierter Natronlauge mit einem großen Überschuß (25—30 Atome) von **Natrium** unter Abkühlung, so enthält der Äther *Dioxy-dimethyl-heptamethylen* (II) neben dem *disekundären Alkohol*[6]):



In ähnlicher Weise liefern 1,5- und 1,6-Diketone in wäßrigem Alkohol mit **Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd** oder mit **Zinkstaub** und **konzentrierter Essigsäure** ringförmige Pinakone, die auch in wäßrig-ätherischer Lösung durch Natrium oder noch glatter in **alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam** entstehen.



1,3-Dibenzoylpropan — Diphenyl-dioxy-pentamethylen

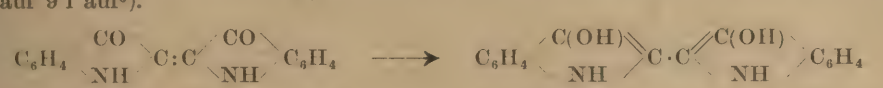
Benzaldiacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ liefert ebenso *Triphenyl-dioxy-pentamethylen*[7]). 1,8-Diacyl-naphtaline werden ana-

[1]) Ipatiew, B. *45*, 3223 (1912). [2]) Neuberg u. Nord, B. *52*, 2248 (1919).
[3]) Baeyer, B. *25*, 1038 (1892). [4]) Komppa, A. *368*, 126 (1909).
[5]) Sabatier und Mailhe, C. r. *146*, 457 (1908).
[6]) Perkin und Kipping, Soc. *59*, 218 (1891).
[7]) J. Wislicenus, A. *302*, 191ff. (1898); Japp und Michie, Proc. *17*, 173 (1901); C. *1901*, II, 406.

log durch Kochen mit **Zinkstaub** und **alkoholischer Kalilauge** zu *Acenaphtenglycolen* reduziert[1]) und o-Diacetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ gibt beim Behandeln mit **Zinkstaub und verdünnter Salzsäure** *Dimethyldioxydihydrophenanthren*[2]).

Um Ketonfarbstoffe wie Indigo und seine Analoga in Leukoverbindungen überzuführen, können verschiedene Reduktionsmittel in Anwendung kommen, **Zinkstaub und Alkali** (in der Praxis gewöhnlich Kalk)[3]), **Eisenvitriol und Kalk**[4]) und **Hydrosulfit** $Na_2S_2O_4$[5]) oder, was dasselbe ist, **Zinkstaub und Bisulfit.** Außer diesen für die Praxis verwendbaren Methoden können arsenige Säure, Zinnoxydul oder Glucose bei Gegenwart von Alkali benutzt werden.

Zur **Reduktion von Indigo zu Indigweiss** in Lösung bringt man 100 g Zinkstaub mit 1 l Bisulfitlauge (32° Bé) zusammen und fügt nach $^1/_4$ Stunde zu der sich erwärmenden Mischung, welche das entstandene Hydrosulfit enthält, 200 g reinen Indigo und 3 l Kalkmilch (enthaltend 600 g gebrannten Kalk). Danach füllt man mit Wasser von 75° auf 9 l auf[6]).



In krystallisierter Form erhält man *Indigweiß* sehr leicht, wenn man fein verteilten Indigo in Alkohol aufschlämmt und zur siedenden Flüssigkeit eine wäßrige Lösung von käuflichem Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) hinzugibt, wobei rasch Entfärbung eintritt. Das Gefäß erfüllt sich mit fast weißen Krystallen von *Leukoindigo*, den man bei Luftabschluß filtriert und auswäscht. Nach dieser eleganten Methode ist die Verbindung sehr leicht rein darstellbar[7]). In ähnlicher Weise kann Indigweiß auch technisch in haltbarer Form dargestellt werden, indem man die heiße alkoholische Lösung im Vakuum verdunsten läßt[8]).

Darstellung, Eigenschaften und Wirkungswert des Natriumhydrosulfits[9]). *Hydroschweflige Säure bzw. ihr Natriumsalz bildet sich beim Eintragen von Zinkstaub in schweflige Säure bzw. Bisulfitlauge, welch letztere eine vollständige Ausnutzung nur bei Gegenwart von freier schwefliger Säure erleidet, gemäß:*

$$\underset{208}{2\,NaHSO_3} + \underset{64}{SO_2} + \underset{65}{Zn} = \underset{174}{(Na_2S_2O_4,} \quad \underset{145}{ZnSO_3)} + H_2O.$$

Versetzt man die Lösung dann mit Kalkmilch, so wird Zn, Ca und schweflige Säure niedergeschlagen, und das Filtrat enthält nur Natriumhydrosulfit, das durch Kochsalz oder Ammoniakgas ausgesalzen und als Salz der Formel $Na_2S_2O_4$, $2\,H_2O$ (210) erhalten werden kann.

Zur Darstellung[10]) *versetzt man 1 l Bisulfitlauge (ca. 40° Bé) mit 1,64 kg 10%iger Schwefligsäurelösung und dann mit 228 g Zinkstaub. Unter stetigem Rühren gibt man zu der sich stark erwärmenden Lösung so viel Eis, daß die Temperatur nicht über 40° steigt, und fügt nach einer Stunde 950 ccm Kalkmilch (enthaltend 205 g CaO) hinzu und kann nach 2 Stunden vom Bodensatz absaugen. Um Oxydationen zu vermeiden, arbeitet man am besten in einer Leuchtgas- oder Kohlensäureatmosphäre. Die hiernach gewonnene Lösung (ohne Eis = 3,6 l) enthält ca. 440 g $Na_2S_2O_4$.*

Ein Zusatz von Natronlauge erhöht die Haltbarkeit sehr; freie Säuren zersetzen die hydroschweflige Säure, ehe sie wirksam wird.

[1]) Beschke, A. *369*, 184 (1909). [2]) Zincke und Tropp, A. *363*, 302 (1908).
[3]) Seit 1845 bekannt. [4]) Seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt.
[5]) Schützenberger und Lalande, Bl. [2] *20*, 7 (1873); C. *1873*, 735.
[6]) Nach „Indigo rein B. A. S. F." Badische Anilin- und Sodafabrik, S. 86.
[7]) Grandmougin, J. pr. *76*, 141 (1907).
[8]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 204568 (1908).
[9]) Nach Bernthsen und Bazlen, B. *33*, 126 (1900).
[10]) Vorschrift umgerechnet nach D. R. P. 112483 (1900), Badische Anilin- und Sodafabrik.

Da die Reduktion mit Hydrosulfit im wesentlichen nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O = H_2 + 2\,NaHSO_3$$

verläuft[1]*, so reduziert 1 Mol. Hydrosulfit gerade 1 Mol. Indigo zu Indigweiß, wonach am besten der Gehalt ermittelt wird. Man löst zu diesem Zwecke 1 g reinen Indigo innerhalb von 5—6 Stunden bei 40—50° in 6 ccm Schwefelsäuremonohydrat sorgfältig völlig auf, füllt zum Liter auf und läßt zu 100 ccm davon aus der Bürette von der Hydrosulfitlösung zufließen, bis Braunfärbung eintritt*[2]*. Die dafür nötige Hydrosulfitmenge beträgt 0,0665 g. Von obiger Lösung werden je nach der Verdünnung durch das Eis 0,5—1 ccm verbraucht*[3]*.*

Zur Gehaltsbestimmung kann man auch die Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung[4]*) oder Ferricyankalium*[5]*) benutzen.*

Natriumhydrosulfit erleidet in Lösung besonders bei etwas höherer Temperatur auch Selbstzersetzung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5,$$

eine Reaktion, die die häufige Abscheidung von Schwefel bei der Reduktion in saurer Lösung erklärt.

Natriumhydrosulfit wird im großen auch durch elektrolytische Reduktion von Natriumbisulfit dargestellt[6]*).*

Auch durch die berechnete Menge **Titantrichlorid** (vgl. Gr. XVII, 10) ist Indigo leicht reduzierbar[7]) und ebenso durch Erhitzen mit **Zinkstaub und** etwas **Chlorcalcium** in alkoholischer Lösung[8]).

Halogenierten Indigo reduziert man auch durch alkalische Indigweißlösungen, wobei Indigo ausfällt und Leukohalogenindigo in Lösung geht[9]). In ähnlicher Weise läßt sich Thioindigorot $C_6H_4\langle^{S}_{CO}\rangle C:C\langle^{S}_{CO}\rangle C_6H_4$ durch Oxythionaphten zur Leukoverbindung reduzieren[10]), besser allerdings, und zwar quantitativ, durch Titantrichlorid[11]) oder durch Hydrosulfit[12]).

Indigo und analoge Küpenfarbstoffe, wie Thioindigo, Indanthren, Cibafarbstoffe u. a. lassen sich gut katalytisch durch **Wasserstoff** und **Nickel** zu Leukoverbindungen reduzieren, so wenn man z. B. Indigo (20 g) mit reduziertem Nickel (10 g) versetzt und in Wasser (1 l) von 60—80° bei Gegenwart von 10—20 g NaOH mit Wasserstoff behandelt[13]).

Über die Reduktion von Indigo zu *Diacetylindigweiß* sowie zu *Tetraacetylindigweiß* mittels Zinkstaub und Acetanhydrid vgl. Liebermann[14]) und diese Gruppe, 8 w. u. S. 222.

Carbindigo geht in alkoholischer Suspension durch **alkoholisches Schwefelammon** in *Leukocarbindigo*, ein gelbes Krystallpulver, über[15]).

Indigcarmin (Indigosulfosäure) kann man auch reduzieren durch ein Gemisch von **schwefliger Säure** (oder Bisulfit) **und Ameisensäure.** Die Re-

---

[1]) Franzen und Stieldorf, J. pr. *76*, 467 (1907).

[2]) Nach „Indigo rein B. A. S. F." S. 80.

[3]) Nach Versuchen von Stoermer und Neckel, Privatmitteilung.

[4]) Bernthsen, B. *13*, 2277 (1880). Genaueres vgl. Jellinek, Z. anorg. Ch. *70*, 93 (1911). [5]) Formhals, Ch. Z. *1920*, 869.

[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 276059 (1914), 278588 (1914).

[7]) Knecht, B. *36*, 168 (1903). [8]) Binz und Rung, Z. Ang. *1900*, 416.

[9]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 176617 (1906).

[10]) Kalle & Co., D. R. P. 196501 (1908).

[11]) Knecht und Hibbert, B. *40*, 3819 (1908).

[12]) Friedländer, M. *29*, 359 (1908); Kalle & Co., D. R. P. 197150 (1908), 201970, 202798 (1908). [13]) A. Brochet, D. R. P. 325562 (1920).

[14]) Liebermann, B. *21*, 442 Anm. (1888); *24*, 4130 (1891).

[15]) Gabriel und Colman, B. *33*, 997 (1900).

duktion, die die einzelnen Stoffe nicht oder viel langsamer bewirken, beruht auf der Bildung von Hydrosulfit[1]):

$$HCOOH + 2\,H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2\,H_2O + CO_2$$
$$HCOONa + 2\,NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3$$

Die Reduktion der Chinone zu *Hydrochinonen* gelingt wohl immer durch **schweflige Säure,** mehr oder weniger leicht, sehr bequem auch durch **Titantrichlorid,** ein Verfahren, das zur titrimetrischen Bestimmung der Chinone verwendet werden kann[2]).

Reduktion von Chinon zu Hydrochinon. Man suspendiert das sehr fein gepulverte Chinon in Wasser und leitet zur Reduktion des Chinons, die über das schwarzgrüne *Chinhydron* führt, Schwefeldioxyd bis zur völligen Lösung und Entfärbung ein. Dann schüttelt man die Lösung mit Äther aus, woraus farbloses *Hydrochinon* beim Verdunsten hinterbleibt, das eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle und schwefliger Säure aus Wasser umzukrystallisieren ist[3]).

In derselben Weise lassen sich auch alle Substitutionsprodukte des Chinons reduzieren, Chloranil (Tetrachlorchinon) freilich erst bei zwei- bis dreimaligem Sättigen seiner wäßrigen Suspension mit Schwefeldioxyd nach Zwischenräumen von 24 Stunden[4]). Zuweilen ist es zweckmäßig, das betreffende Chinon unter Zusatz von etwas Alkohol mit der schwefligen Säure im Rohr auf 100° zu erwärmen[5]).

Auch andere Reduktionsmittel können mit Vorteil verwandt werden. Für α-Naphtochinon eignet sich **Zinnchlorür** und sehr verdünnte **Salzsäure**[6]), ein Reagens, das sich auch zur Reduktion gewisser Diphenochinone empfiehlt[7]). Chloranil läßt sich gut durch Erhitzen mit **rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure** (von 50%) auf dem Wasserbade in *Tetrachlorhydrochinon* überführen[8]); die Reduktion der Chinone erfolgt aber auch schon durch überschüssiges alkalisches **Hydroxylamin** unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, eine Methode, die bei allen Chinonen anwendbar erscheint[9]). Diphenochinon wird auch durch salzsaures Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung zu *Diphenol* reduziert, ein Vorgang, der noch leichter bei der Einwirkung von **Phenylhydrazin** stattfindet[10]). **Starkes Belichten** in absolut alkoholischer oder feucht-ätherischer Lösung führt ebenfalls die Bildung von *Hydrochinon* aus Chinon herbei[11]).

In seltneren Fällen kann die Reduktion von Chinonen schon durch Kochen mit Eisessig, Alkohol oder besonders rasch durch **Wasserstoffsuperoxyd und Eisessig** eintreten; so geht 4-Methylcumarin-7,8-chinon damit glatt in *Methyldaphnetin* über[12]).

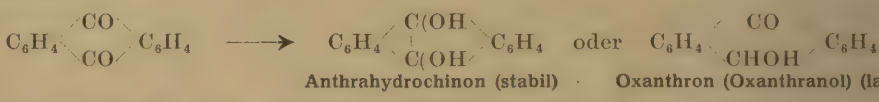
Im Verhalten gegen **Phenylhydrazin** scheint ein ziemlich sicherer Maßstab für die Erkennung des chinoiden oder diketonartigen Charakters einer Verbindung vorzuliegen. Nach Scholl[13]) werden alle chinoiden Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger energisch durch

[1]) Kapf, D. R. P. 175582 (1906).
[2]) Knecht und Hibbert, B. *43*, 3455 (1910).
[3]) Nietzki, A. *215*, 127 (1882). [4]) Bouveault, C. r. *129*, 55 (1899).
[5]) Nef, A. *237*, 18 (1887). [6]) Russig, J. pr. *62*, 32 (1900).
[7]) Zincke, B. *42*, 797 (1909). [8]) Gräbe, A. *263*, 29 (1891).
[9]) Goldschmidt, B. *17*, 213 (1884); vgl. auch Valeur, A. ch. [7] *21*, 500 (1900).
[10]) Willstätter und Kalb, B. *38*, 1236 (1905).
[11]) Ciamician und Silber, B. *34*, 1530 (1901).
[12]) Fries und Lindemann, A. *404*, 76 (1914).
[13]) Scholl, B. *44*, 2370 (1911).

Phenylhydrazin reduziert, so Benzochinon, die Naphtochinone, Chinondiimid, Chinonazin u. a., während dasselbe Mittel auf Anthrachinon und zahlreiche Derivate, wie z. B. Flavanthren, völlig wirkungslos ist. Auch die quantitative Bestimmung der chinoiden Gruppen kann mit Hilfe von Phenylhydrazin durchgeführt werden (Messung des entwickelten Stickstoffs), wenn die Temperatur zur Reduktion 80—90° nicht übersteigt[1]).

Ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Chinone stellt das oben erwähnte käufliche **Natriumhydrosulfit** dar. Versetzt man die bei der Oxydation des Anilins erhaltene Chinonlösung mit einer Auflösung von Hydrosulfit, bis bleibender Geruch nach schwefliger Säure auftritt, filtriert vom Anilinschwarz ab und äthert aus, so erhält man dieselbe Ausbeute an *Hydrochinon* wie beim Einleiten von Schwefeldioxyd, aber das Verfahren ist bequemer. Ebenso gibt β-Naphtochinon *β-Naphtohydrochinon*, Phenanthrenchinon *Phenanthren-hydrochinon*, und diese Methode ist der Reduktion mittels Phenylhydrazin oder **Schwefelwasserstoff**[2]) noch vorzuziehen[3]).

Anthrachinon liefert bei der Reduktion verschiedene Reduktionsprodukte:



Um Anthrachinon zu *Anthrahydrochinon* zu reduzieren, behandelt man es mit **Zinkstaub** und 50%iger **Natronlauge**[4]) oder besser mit **Natriumhydrosulfit**[5]).

Darstellung von Anthrahydrochinon aus Anthrachinon. Man suspendiert das fein verteilte Keton in der zehnfachen Menge Alkohol und kocht mit wäßriger Hydrosulfitlösung, wobei die gelbe Farbe des Chinons in die gelbgrüne des *Anthrahydrochinons* übergeht. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag ist mit roter Farbe vollkommen in Alkali löslich, worin er sich rasch oxydiert.

Um diese leicht veränderlichen Reduktionsprodukte des Anthrachinons und seiner Hydroxylderivate abzufangen, hat Liebermann[6]) ein besonderes Verfahren angewandt, das in der gleichzeitigen Verwendung von **Zinkstaub, Essigsäureanhydrid** und **Natriumacetat** besteht, wobei direkt *Acetylderivate des Oxanthranols* (bzw. des *Anthrahydrochinons*) entstehen, ein Verfahren, das auch bei allen leicht oxydablen Leukoverbindungen von Farbstoffen anwendbar ist.

Darstellung von Diacetylanthrahydrochinon. Man erhält die Verbindung bei kurzem Aufkochen von 1 Teil Anthrachinon mit 10—15 Teilen Acetanhydrid, 2 Teilen Natriumacetat und 3 Teilen Zinkstaub und krystallisiert sie mehrmals aus Eisessig um.

Analog verhält sich Anthragallol, Anthraflavinsäure u. a.

---

[1]) Willstätter und Cramer, B. *43*, 2976 (1910); Green und Wolf, B. *44*, 2574 (1911); Willstätter und Cramer, B. *44*, 2162 (1911).

[2]) J. Schmidt und Kämpf, B. *35*, 3125 (1902).

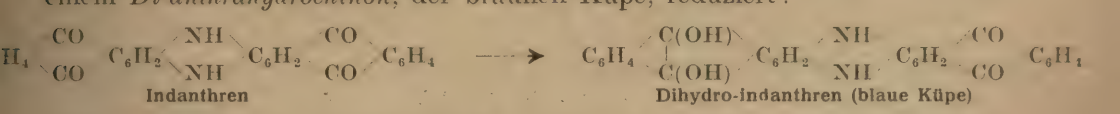
[3]) Grandmougin, J. pr. *76*, 137 ff. (1907).

[4]) Gräbe und Liebermann, A. *160*, 126 (1871); Liebermann, A. *212*, 65 (1882); K. Meyer und Sander, A. *420*, 121 (1920).

[5]) Grandmougin, J. pr. *76*, 137 (1907). [6]) Liebermann, B. *21*, 435, 1172 (1888).

Gewisse Oxyanthrachinone lassen sich auch durch **Zinkstaub** und Eisessig bei Gegenwart von **konz. Salzsäure** in *Oxy-anthrahydrochinone* umwandeln, so besonders 1-Oxy- und 1.8-Dioxyderivate[1]). Auch die Verwendung von **Zinn, Eisessig und Salzsäure** führt mitunter zu ebensolchen Körpern, so beim Chinalizarin, das in *Tetraoxy-anthrahydrochinon* übergeht[2]), ferner kann eine amylalkoholische Lösung von **Natriumamylat** verwendet werden[3]).

Der Anthrachinonfarbstoff Indanthren wird durch alkalisches Hydrosulfit zu einem *Monoanthrahydrochinon*, der blauen Küpe, danach weiter zu einem *Di-anthrahydrochinon*, der braunen Küpe, reduziert:

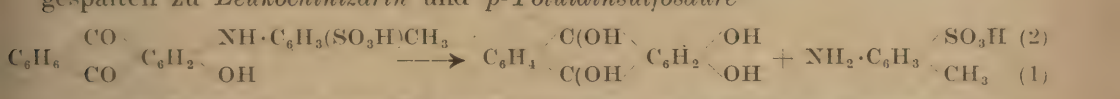


Indanthren — Dihydro-indanthren (blaue Küpe)

Jodwasserstoff und Phosphor bilden weitere dem Anthron entsprechende Produkte[4]).

Gewisse in Nachbarstellung zu den CO-gruppen befindliche Substituenten vermögen die Reduzierbarkeit der Chinongruppen einzuschränken oder aufzuheben. Während 1.4-Dimethyl-anthrachinon noch durch alkalisches Hydrosulfit reduziert wird, gelingt dies bei 1-Methyl-4-tolyl-anthrachinon nicht mehr[5]).

Die Reduktion und gleichzeitige Spaltung gewisser Anthrachinonfarbstoffe gelingt oft gut mittels rauchender Jodwasserstoffsäure (1,7) in Eisessiglösung[6]). So wird das Alizarin-direktviolett R hierdurch reduziert und gespalten zu *Leukochinizarin* und *p-Toluidinsulfosäure*



Bei Verwendung von **Zinkstaub und Ammoniak** bildet sich aus Anthrachinon vorwiegend *Dihydroanthranol*[7]), das leicht in Anthracen übergeht (vgl. Gruppe IX, 1), oder bei Verwendung noch anderer Reduktionsmittel *Anthron* (Formeln s. o.), ein Übergang, der durch **Jodwasserstoff und Phosphor**[8]), **Zinkstaub und Eisessig**[9]) oder besser durch **Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung** bewirkt wird. Anthron isomerisiert sich durch Alkali zu Anthranol.

Man versetzt 10 g Anthrachinon in 500 g siedendem Eisessig mit 25 g Zinn und etwas rauchender Salzsäure (10 ccm): nach einer Viertelstunde gießt man in salzsäurehaltiges Wasser und krystalliert das ausgeschiedene *Anthron* (80%) aus Eisessig um. Daneben bilden sich kleine Mengen von *Bianthryl*, um so mehr, je mehr Zinn und Salzsäure verwandt wird[10]).

Ohne die kleine Beimengung des Bianthryls erhält man *Anthron* bei der Reduktion des Anthrachinons (60 g) **in Schwefelsäure** (900 Teile von 66 Bé) **durch Eintragen von Aluminiumbronze** (15 g) bei 30 bis höchstens 40°. Die zuletzt fast farblose Lösung gießt man in viel Wasser, kocht auf und filtriert. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird aus Eisessig unter Zusatz von etwas Aluminium und Salzsäure umkrystallisiert und dabei in großen Krystallen erhalten (47 g). Auch Aminoanthrachinon, Dichloranthrachinon usw. sind ebenso reduzierbar[11]). Intermediär ent-

[1]) Bayer u. Co., D. R. P. 296091 (1917), 301452 (1917), 305886 (1918).
[2]) Hirosé, B. *45*, 2478 (1912). [3]) Diels und Rhodius, B. *42*, 1072 (1909).
[4]) Scholl, B. *36*, 3416 (1903). [5]) Seer, M. *33*, 535 (1912).
[6]) R. Meyer, B. *53*, 1265 (1920). [7]) v. Perger, J. pr. *23*, 139 (1881).
[8]) Liebermann und Topf, B. *9*, 1202 (1876).
[9]) Piloty, Wilke und Blömer, A. *407*, 18 (1914).
[10]) Liebermann und Gimbel, B. *20*, 1855 (1887); Liebermann und Zsuffa, B. *43*, 1007 (1910); Kurt Meyer, A. *379*, 55 (1911).
[11]) Bayer & Co., D. R. P. 201542 (1908).

steht bei diesem Verfahren Anthrahydrochinon[1]). Noch besser soll die Ausbeute an Anthron sein beim Erhitzen von Anthrachinon in wäßriger oder essigsaurer Suspension mit **Eisen und Salzsäure** oder **Eisen** und **Ferrochlorid**[2]).

Die entsprechende Reduktion des Alizarins zum *Dioxyanthranol* wird in ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub leicht und gut erreicht[3]), und analog werden Flavopurpurin und Anthrapurpurin durch Zinn, Eisessig und Salzsäure zu *Trioxy-anthronen* reduziert[4]), die als Anthrarobine gegen Hautkrankheiten verwendet werden.

Das kompliziert gebaute Anthrachinonderivat Flavanthren läßt sich mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel (wie Zinkstaub und Natronlauge oder Jodwasserstoff und Phosphor zu einer ganzen Reihe verschiedener Verbindungen reduzieren, zum *Di-*, *Tetra-*, *Hexahydro-flavanthrenhydrat* und bis zum sauerstofffreien *Flavanthrin* selbst[5]).

Auch andere Chinone und chinoid gebaute Körper sind durch Reduktionsmittel leicht zu hydroxylhaltigen Verbindungen reduzierbar. Phenanthrenchinon wird leicht und quantitativ durch **Zinkstaub und Eisessig** oder durch **Zinnchlorür** oder **Schwefelwasserstoff** in *Phenanthren-hydrochinon* übergeführt:

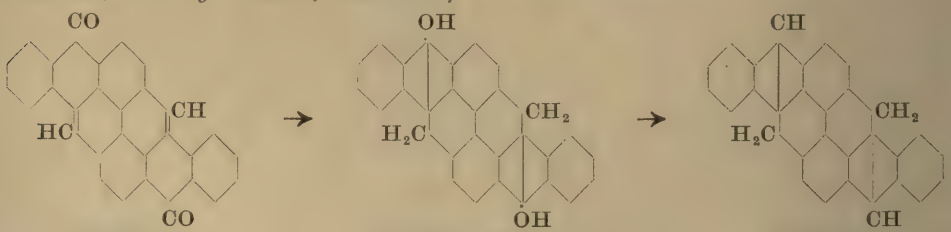
$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO\,(9) \\ C_6H_4 \cdot CO\,(10) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \\ C_6H_4 \cdot C(OH) \end{matrix}$$

und 9,9-Dichlor-10-phenanthron geht durch **Eisen und Essigsäure**, besser aber durch **Zinn** in salzsaurer Suspension in *9-Chlor-10-oxy-phenanthren* über[6]).

Benzanthron läßt sich durch **alkalisches Hydrosulfit** oder **Zinkstaub und Natronlauge** in *Dihydro-benzanthron* umwandeln,

während es bei der Reduktion über Zinkstaub in *Benzanthren* und mit Jodwasserstoff und Phosphor in *Dihydro-benzanthren* überführbar ist[7]).

Pyranthron, das kohlenstoffhaltige Analogon des Flavanthrens, gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine fuchsinrote Küpe, die das *Tetrahydro-pyranthron* enthält, während mit Jodwasserstoff und Phosphor die Stammsubstanz, das *Pyranthren*, entsteht[8]):



Pyranthron — Tetrahydro-pyranthron — Pyranthren

[1]) Eckert und Pollak, M. *38*, 11 (1917).
[2]) Griesheim-Elektron, D. R. P. 249124 (1912).
[3]) Römer, B. *14*, 1260 (1881). [4]) Liebermann, B. *21*, 447 (1888).
[5]) Scholl, B. *41*, 2304; Scholl u. Neovius, B. *41*, 2534 (1908); Bohn u. Kunz, B. *41*, 2328 (1908); Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 136015 (1902).
[6]) J. Schmidt und Lumpp, B. *43*, 790 (1910), *41*, 4215 (1908); Schmidt und Kämpf, B. *35*, 3123 (1902).
[7]) Bally und Scholl, B. *44*, 1661 (1911). [8]) Scholl, B. *43*, 351 (1910).

Die chinoiden Farbstoffe, die zu den Klassen der Indamine, Oxazine, Thiazine und Phenazine gehören, lassen sich fast ausnahmslos durch die berechnete Menge **Zinnchlorür** glatt zu den entsprechenden *Leukofarbstoffen* reduzieren, so z. B. das Indamin[1]), Resorufin[2]), Lauths Violett und Methylenblau[3]), sowie das Safranin[4]). Ferner scheint sich **Titantrichlorid** sehr gut für denselben Zweck zu eignen[5]), besonders bei Gegenwart von Seignettesalz oder Weinsäure[6]). Für manche dieser Farbstoffe dürfte sich auch **Natriumhydrosulfit** empfehlen, so werden Indamine damit gut reduziert[7]), ferner eignet sich vortrefflich in vielen Fällen das **Phenylhydrazin,** das z. B. Methylenblau glatt in *Leukomethylenblau* und Methylengrün in *Nitro-leukomethylenblau* überführt. Ähnlich wirkt **Hydrazin** und **Hydroxylamin**[8]), während **schweflige** Säure öfter die Bildung von Sulfonsäuren der Leukoverbindungen herbeiführt[9]). Safranine, Induline und Rhodamine werden durch schweflige Säure auch nicht spurenweise entfärbt.

Die chinoiden Indophenole, z. B. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : O$, lassen sich auch, in Wasser verrührt, durch eine konzentrierte Lösung von **krystallisiertem Schwefelnatrium** unter Erwärmen leicht zu Diphenylaminen reduzieren, z. B. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Man filtriert, säuert mit Salzsäure an, filtriert vom Schwefel ab und fällt durch Soda[10]). Auch **Glucose** ist verwendbar.

Die chinoiden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden wohl ohne Ausnahme durch **Zink und Natronlauge** oder **Zink und Salzsäure** zu Leukoverbindungen reduziert, so in alkalischer Lösung das Aurin[11]) und die Rosolsäure[12]), in saurer Lösung Benzaurin[13]), Malachitgrün[14]) und Rosanilin[15]) Auch mittels **Natriumhydrosulfit** lassen sich diese Farbstoffe gut in Leukokörper überführen, was schon Red. Gr. III, 1 angeführt ist.

Ebenso wie die Farbstoffe selbst, wird auch die Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das Diphenyl-chinomethan (Fuchson), durch Zink und Eisessig glatt zu *p-Oxy-triphenylmethan* reduziert[16]):

$$(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : O \rightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

9. Reduktion von Ketonalkoholen zu Glycolen.

Reduziert man Benzoin mit **Zink** und **alkoholischer Salzsäure,** so erhält man im wesentlichen *Desoxybenzoin* (vgl. Red. Gruppe II, 2); ersetzt man das Zink durch **Zinn,** so entsteht quantitativ *Hydrobenzoin,* während *Isohydrobenzoin* nicht entsteht.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5.$$

[1]) O. N. Witt, B. *12*, 931 (1879). [2]) Nietzki, B. *22*, 3031 (1889).
[3]) Bernthsen, A. *230*, 73 (1885).
[4]) Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, 4. Aufl. 226.
[5]) Knecht und Hibbert, B. *40*, 3819 (1908); Willstätter und Piccard, B. *42*, 1902 (1909). [6]) Piccard, B. *42*, 4341 (1910).
[7]) Ullmann und Gnädinger, B. *45*, 3437 (1912).
[8]) Landauer und Weil, B. *43*, 198 (1910).
[9]) Weil, Dürrschnabel und Landauer, B. *44*, 3172 (1911).
[10]) A.-G. für Anilinfarbenfabrikation, D. R. P. 204596 (1908).
[11]) Dale und Schorlemmer, A. *166*, 287 (1873).
[12]) Gräbe und Caro, A. *179*, 198 (1875). [13]) Döbner, A. *217*, 230 (1883).
[14]) Döbner, B. *11*, 1239 (1878). [15]) E. u. O. Fischer, A. *194*, 268 (1878).
[16]) Bistrzycki und Herbst, B. *36*, 2337, 3565 (1903).

Reduktion von Benzoin zu Hydrobenzoin. Man erhitzt 20 g Benzoin in 200 g Alkohol mit 21,2 g Zinnchlorür (1 Mol.) und 60 ccm Salzsäure (1,17) eine halbe Stunde bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von krystallisiertem *Hydrobenzoin*[1]).

Auch Benzil läßt sich genau so direkt mit 2 Mol. Zinnchlorür in Hydrobenzoin überführen, ebenso Anisil und Anisoin, nicht dagegen wird Cuminoin reduziert[2]).

Reduziert man Benzoin in alkoholischer Lösung mit **Natriumamalgam,** so entsteht neben *Hydrobenzoin* auch noch *Isohydrobenzoin* in geringer Menge[3]).

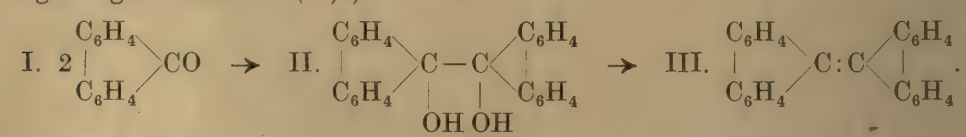
VII. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen und Kohlenstoff- und Stickstoffatomen durch Reduktion.

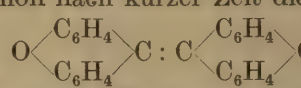
(Vgl. Inter- und Intramoleculare Pinakonbildungen S. 211 und 218).

1. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen.

Intermolekulare Reduktionen unter Verkettung von Kohlenstoffatomen sind öfter beobachtet worden, hauptsächlich an Carbonylverbindungen, deren Kohlenstoffatome sich, sehr wahrscheinlich nach vorhergegangener intermolekularer Pinakonbildung, durch Doppelbindung miteinander verknüpfen.

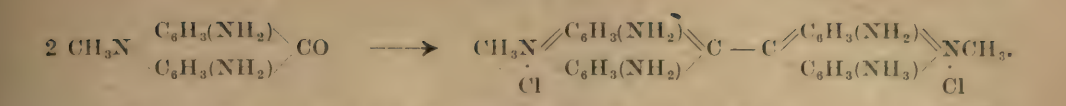
So bildet sich aus Benzophenon durch Erhitzen mit **Zinkstaub,** freilich in sehr geringer Menge, *Tetraphenyläthylen*, neben Tetraphenyläthan und Diphenylmethan[4]). Ganz glatt dagegen erhält man das Äthylen beim Erhitzen von Thiobenzophenon mit Kupferpulver. Behandelt man Fluorenon (I) in ätherischer Lösung mit **Acetylchlorid und Zinkstaub,** so entsteht *Dibiphenylenäthylen* (III) neben anderen Produkten, vor allem dem Diacetat des zugehörigen Pinakons (II)[5]):



Sehr glatt erfolgt die Bildung eines solchen Äthylens beim Xanthon. Löst man Xanthon in Eisessig, fügt Zinkstaub und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure hinzu, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des sehr schwer löslichen *Dixanthylens*  , das so gut wie quantitativ entsteht. Auch die homologen Xanthone reagieren ebenso[6]) und das Thioxanthon wird so zu Dithio-xanthylen reduziert[7]). In ähnlicher Weise wird N-Methylacridon durch Zinkstaub und Eisessig in *Dimethyl-biacriden* umgewandelt[8]) und das 3,6-Diamino-N-methylacridon in das *Bis-Trypaflavin*[9])

---

[1]) Apitzsch u. Metzger, B. *37*, 1677 (1904). [2]) Dieselben, B. *37*, 1677 (1904).
[3]) Zincke und Breuer, A. *198*, 152 (1879). [4]) Städel, A. *194*, 307 (1878).
[5]) Klinger und Lonnes, B. *29*, 2154 (1896).
[6]) v. Kostanecki und Gurgenjanz, B. *28*, 2310 (1895).
[7]) F. Mayer, B. *42*, 1132 (1909). [8]) Decker u. Dunant, B. *42*, 1178 (1909).
[9]) Ehrlich und Benda, B. *46*, 1941, 1946 (1912).

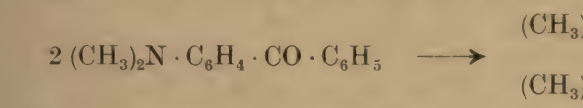


Verwendet man bei der Reduktion des Xanthons Bromwasserstoff statt Salzsäure, so läßt sich ein Zwischenprodukt, das *Dixanthoxoniumsalz*, isolieren[1]).

Interessant ist die fast quantitative Bildung eines *Äthylens* bei der Reduktion von p-Dimethylamino-benzophenon und von Michlerschem Keton bei der Reduktion mit **Zinn und Salzsäure.**

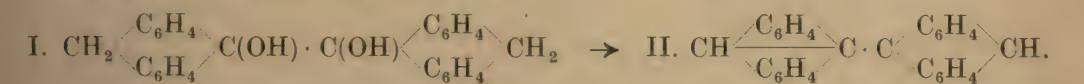
Löst man 15 g der ersteren Base in 150 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Alkohol, reduziert mit 30 g Stanniol (vierfache Menge) erst 1½ Tage in der Kälte, dann auf dem Wasserbade und gießt dann in 800 g 10%ige Natronlauge, so entsteht glatt *Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen*, das durch Chloroform ausgeschüttelt und aus Amylalkohol krystallisiert wird.

Intermediär entsteht auch hier das Pinakon, das man in Eisessiglösung durch Zinkstaub aus dem Keton erhalten kann.



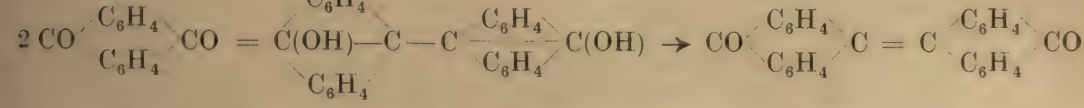
Ebenso wie das Keton verhält sich die Sulfosäure desselben gegen Zinn und Salzsäure und auch das Michlersche Keton, das damit *Octomethyltetraamino-tetraphenyläthylen* $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot]_4C_2$ gibt[2]).

Eine ähnliche Verkettung zweier Molekeln erleidet das Anthrachinon bei der Reduktion. Erhitzt man es mit **Zinkstaub und Ammoniak** oder mit der vierfachen Menge **Zinn und Eisessig** unter Zusatz von rauchender Salzsäure, so geht das intermediär gebildete *Anthrapinakon* (I) unter Wasserabspaltung in *Dianthryl* (II) über[3]):



Die Ausbeute an Dianthryl wird verbessert, wenn man der Reduktionslösung eine Spur Platinchlorid hinzufügt[4]).

Anders verläuft der Reduktionsprozeß, wenn man Anthrachinon mit überschüssigem **Zinkstaub** und 10%iger **Natronlauge** unter Druck auf 160° erhitzt, wobei man glatt *Dianthranol* erhält[5]), das dann durch Oxydation in Dianthron übergeht (vgl. Oxydation Gr. XII, 5)

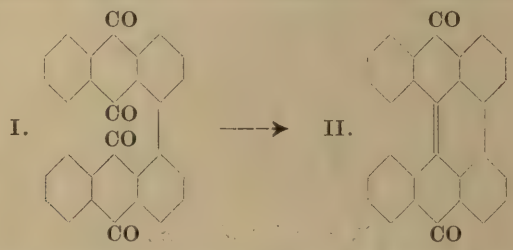


Das ebengenannte *Dianthron* entsteht wohl auch aus Anthrachinon durch direkte Reduktion mittels **Kupfer-** oder **Aluminiumpulver** und konz. Schwefelsäure bei 100—120°, doch ist der Reaktionsverlauf nicht aufgeklärt[6]).

---

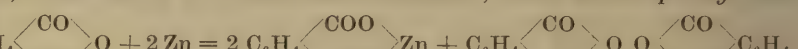
[1]) Werner, B. *34*, 3307 (1902).
[2]) Willstätter und Goldmann, B. *39*, 3765 (1906).
[3]) Liebermann und Gimbel, B. *20*, 1855 (1887); Schultze, B. *18*, 3034 (1885).
[4]) Eckert und Hofmann, M. *36*, 497 (1915).
[5]) Hans Meyer, B. *42*, 143 (1909); M. *30*, 165 (1908).
[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 190656 (1907); Bayer u. Co., D. R. P. 203436, 205422 (1908).

Eine solche Verknüpfung findet sicher beim α-Dianthrachinonyl (I) statt, das beim Behandeln mit 30 Teilen Schwefelsäure (von 66 Bé.) und einem Teil Kupferpulver in *Helianthron* (Mesobenzdianthron, II) übergeht. Wenn der Übergang von Braun nach Grün sich vollzogen, gießt man das Produkt, das übrigens auch bei der Einwirkung anderer Metalle, wie Nickel, Eisen, Zink, oder durch Zinnchlorür in salzsaurem Alkohol entsteht[1]), in Wasser.



Wird dasselbe Dianthrachinonyl über **Zinkstaub** destilliert, so geht es in *Mesonaphto-dianthron* über[2]). (Vgl. Oxyd. XIV, 5.)

Die eine Carbonylgruppe des Phtalsäureanhydrids neigt zu analogen Verkettungen, wenn man es mit Zinkstaub behandelt, wobei sich *Diphtalyl* bildet[3]):

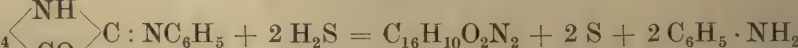


Bei der Reduktion ungesättigter Verbindungen tritt zuweilen Kohlenstoffverknüpfung ein, nämlich dann, wenn in Nachbarschaft der Äthylenbindung eine reaktive Gruppe steht, so bei α,β-ungesättigten Ketonen (vgl. Red. Gr. XIII, 5), und bei ungesättigten Nitrokörpern. ω-Nitrostyrol liefert bei der **katalytischen Reduktion** mittels **Platin** oder **Palladium** ein *Diphenyldinitro-butan*[4])

$$2\,C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NO_2 = C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot NO_2$$
$$C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot NO_2$$

Zu den Kondensationen durch Reduktion gehören auch die *Indigo*bildungen aus Isatinderivaten. Bekanntlich kann Isatin selbst auf keine Weise durch Reduktionsmittel in *Indigblau* übergeführt werden, während Isatinchlorid außerordentlich leicht durch **Schwefelammonium, Jodwasserstoff** usw. zu dem Farbstoffe reduzierbar ist[5]).

Ebenso läßt sich Isatinanilid in alkoholischer Lösung durch warmes Schwefelammon leicht in Indigo überführen[6]), während verdünnte Schwefelammoniumlösung unter Kühlung *Indoxyl* aus dem Anil hervorgehen läßt[7])



[1]) Scholl, Chem. Ztg. *30*, 968, (1906); D. R. P. 190799 (1907), 197933 (1908); B. *43*, 1734 (1910); Eckert und Tomascheck, M. *39*, 839 (1919).

[2]) Scholl, B. *52*, 1835 (1919). [3]) J. Wislicenus, B. *17*, 2178 (1884).

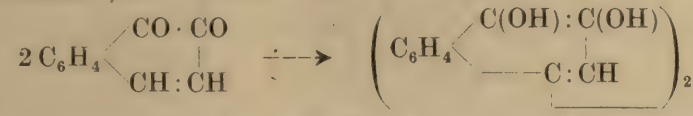
[4]) Sonn und Schellenberg, B. *50*, 1513 (1917).

[5]) Baeyer, B, *11*, 1296 (1878); *12*, 456 (1879).

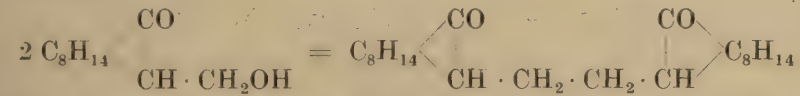
[6]) Sandmeyer, Geigy u. Co., D. R. P. 113980 (1900), 119280 und 119831 (1901), 131934 (1902); Rathjen, D. R. P. 175423 (1906).

[7]) Pummerer und Göttler, B. *43*, 1379 (1910).

Zu einer andern Klasse von Kohlenstoffverkettungen gehören die *Dinaphtyl*bildungen bei der Reduktion von *β*-Naphtochinon. Behandelt man *β*-Naphtochinon mit Zinn und Salzsäure, so wird es in *β-Dinaphtyldihydrochinon* verwandelt[1]).

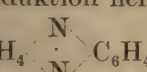


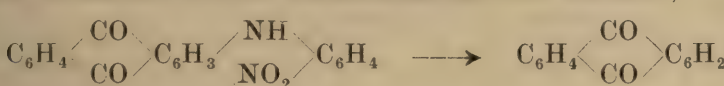
α-Naphtochinon gibt nur *α*-Naphtohydrochinon, dagegen scheint das 2,6-(amphi-)Naphtochinon geradeso zu hochmolekularen Produkten reduziert zu werden[2]). Eine eigenartige Verkettung findet statt beim Camphylcarbinol, das in Benzol unter dem Einfluß von metall. **Natrium** in *Dicamphyläthan* übergeht[3]):



Auch bei heterocyclischen Verbindungen findet zuweilen Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion statt. So geht Pyridin bei der **elektrolytischen Reduktion** an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung in *α,α*- und *γ,γ-Dipiperidyl* über[4]), und ähnlich werden quaternäre Verbindungen des Pyridins und Chinolins reduziert[5]).

2. Verknüpfung von Kohlenstoff und Stickstoff durch Reduktion.

Verknüpfung von Kohlenstoff und Stickstoff ist nicht allzuhäufig durch Reduktion herbeigeführt worden. Hierher gehört die Bildung von *Phenazin*  aus Nitrobenzol beim Erhitzen mit **Bariumoxyd** oder Barythydrat, wobei letzteres in Bariumsuperoxyd übergeht[6]), ferner die Entstehung des blauen *Anthrachinon-dihydrophenazins* aus o-Nitranilino-anthrachinon durch Reduktion mittels **Schwefelnatrium** und Alkohol[7]):



Durch gemeinsame elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol und Lävulinsäure an Quecksilberkathoden bildet sich reichlich *Phenylmethylpyrrolidon*[8]).

VIII. CO ⟶ CH_2.

1. Reduktion fetter, fettaromatischer und aromatischer Ketone.
2. Reduktion von Ketonsäuren. (S. 232.)
3. $-CO\cdot O\cdot \rightarrow -CH_2\cdot O$; $CO\cdot NH \rightarrow CH_2\cdot NH$. (S. 233.)

[1]) Liebermann und Jacobson, A. *211*, 58 (1882); Korn, B. *17*, 3024 (1884).
[2]) Willstätter und Parnas, B. *40*, 1407 (1907).
[3]) Rupe und Ackermann, H. c. A. *2*, 221 (1919).
[4]) Emmert, B. *46*, 1716 (1913). [5]) Emmert, B. *42*, 1997 (1909).
[6]) Zerewitinoff und Ostromisslensky, B. *44*, 2404 (1911).
[7]) Ullmann und Fodor, A. *380*, 324 (1911).
[8]) Emmert, B. *40*, 912 (1907).

1. Reduktion fetter, fettaromatischer und aromatischer Ketone.

Die Ketone der Fettreihe lassen sich leicht zu Kohlenwasserstoffen reduzieren, wenn man sie vorher durch Phosphorpentachlorid in Chlorverbindungen überführt und diese mit **Jodwasserstoff und Phosphor** reduziert (vgl. dazu XII). So liefert das aus nonyl- und essigsaurem Barium gewonnene Octylmethylketon über das Chlorid $C_8H_{17} \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ hinweg reines normales *Decan* $C_{10}H_{22}$, das Rautenölketon $C_9H_{19} \cdot COCH_3$ ebenso reines *Undecan* $C_{11}H_{24}$ usf.[1]).

Acetylaceton geht ähnlich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 180° in *Pentan* über[2]).

Fettaromatische Ketone werden im Gegensatz zu aromatischen durch Natrium und Alkohol nur in Carbinole verwandelt, aber diese lassen sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 120° zu den Kohlenwasserstoffen reduzieren[3]). Trägt man die Carbinole in Eisessig-Jodwasserstoff ein, so lassen sich die entstehenden Jodide nach einer der in Red. Gruppe XV angegebenen Methoden ebenfalls leicht in Kohlenwasserstoffe überführen. Übrigens können die Ketone auch direkt durch Erhitzen mit **rotem Phosphor, Wasser und Jod** mit mäßiger Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Darstellung von Isoamylbenzol aus Isobutylphenylketon. Man erhitzt 1 Mol. Keton mit einem Dritteil Wasser, einem Dritteil roten Phosphors und 4—5 Mol. Jod 8 Tage im offenen Kolben auf freier Flamme, destilliert dann den Inhalt mit Wasserdämpfen, entjodet das Destillat und hebt den Kohlenwasserstoff ab. So erhält man z. B. aus Isobutylphenylketon $C_6H_5CO \cdot C_4H_9$ *Isoamylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$[4]).

Diese Methode ist indessen bei den Acylmesitylenen nicht durchführbar, weil sie dabei in *Mesitylen* und *Fettsäure* zerfallen[5]), doch lassen sich aromatische Ketonsäuren so gut reduzieren, wie die Phtalonsäure, die dabei in *Homophtalsäure* übergeht[6]). Auch bei gewissen Aminoketonen gelingt die Reduktion, so bei dem Keton $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2N(CH_3)_2$, das dabei in *Hordenin* $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ umgewandelt wird[7]).

Fettaromatische, reinaromatische sowie alicyclische Ketone lassen sich beim Überleiten ihrer mit **Wasserstoff** gemischten Dämpfe über **fein verteiltes Nickel,** das auf 190—195° erhitzt ist, leicht zu Kohlenwasserstoffen reduzieren. (Vgl. Gruppe XIII, 5.) Hexahydroderivate entstehen im ersteren Falle nicht. Acetophenon liefert in sehr guter Ausbeute *Äthylbenzol*, Benzylaceton *n-Butylbenzol*:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

α- oder β-Acetylnaphtalin liefert bei 180° α- oder *β-Äthylnaphtalin* u. a. m.[8]).

Cyclische Ketone, gesättigte wie ungesättigte, gehen nach der gleichen katalytischen Methode sehr glatt in gesättigte Kohlenwasserstoffe über,

---

[1]) Krafft, B. *15*, 1695ff. (1882).
[2]) Combes, A. ch. [6] *12*, 233 (1887); J. 1887, 1424.
[3]) Klages und Stamm, B. *37*, 1715 (1904).
[4]) Claus, J. pr. *45*, 380 (1892); *46*, 490 (1892).
[5]) Klages und Stamm, B. *37*, 1715 (1904).
[6]) Gräbe und Trümpy, B. *31*, 375 (1898); Dieckmann und Meiser, B. *41*, 3253 (1908), Anm. 1. [7]) Voswinckel, D. R. P. 248385 (1912).
[8]) Darzens, C. r. *139*, 868 (1904); Darzens und Rost, C. r. *146*, 933 (1908); Sabatier und Murat, C. r. *158*, 760 (1914).

wonach diese in vielen Fällen leicht zu erhalten sind. So geht Dimethyl-cyclohexenon in *Dimethyl-cyclohexan*, Methyl-1-cyclohexen-1-on-3-carbonester-6 in *Tetrahydrotoluyl-säureester*, Carvomenthon in *Menthan*, Campher in *Isocamphan* über[1]).

Reinaromatische Ketone reduziert man entweder mit Zink und Schwefelsäure[2]) oder besser mit Jodwasserstoff und Phosphor[3]), noch bequemer mit **Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol**[4]).

Reduktion eines aromatischen Ketons zum Kohlenwasserstoff. Man löst 100 Teile des Ketons in 1 l absolutem Alkohol und trägt in der Siedehitze 100 g Natrium ein. Man erhält in sehr guter Ausbeute den Kohlenwasserstoff, z. B. 85 g *Diphenylmethan*, der frei ist von hydroaromatischen Verbindungen.

Phenyltolylketon gibt *Benzyltoluol*, p-Äthoxybenzophenon *Äthoxydiphenylmethan* u. a. Eine Ausnahme bildet das Michlersche Keton, das nur in das Hydrol übergeht, während durch **Zinkstaub und Essigsäure** das *Tetramethyl-diamino-diphenylmethan* sich bildet[5]). Das ringförmige Keton Xanthon geht nach der gleichen Methode in *Xanthen* über[6]).

Eine wesentliche Bereicherung dieser Reduktionsmethoden bilden die sehr ähnlichen Verfahren von Wolff, Staudinger und Kishner, sowie das von Clemmensen. Nach dem Verfahren von Wolff[7]), das allgemein anwendbar ist, gehen die **Hydrazone** von aliphatischen, aromatischen und alicyclischen Ketonen, Ketonsäuren und Aldehyden durch 6—8stündiges Erhitzen mit absolut-alkoholischem **Natriumäthylat** auf 160—180° glatt in Kohlenwasserstoffe usw. über.

$$R_2C : N \cdot NH_2 \rightarrow R_2CH_2 + N_2.$$

Bei den ungesättigten Ketonen und Aldehyden bleibt die Doppelbindung erhalten.

Darstellung von Kohlenwasserstoffen usw. nach Wolff. Man erhitzt Acetophenonhydrazon (7 g) mit Natriumäthylat (2 g Na) 10 Stunden auf 180°. Durch Zusatz von Kochsalzlösung wird das *Äthylbenzol* (80% d. Th.) ausgeschieden. Das Hydrazon des Michlerschen Ketons (8 g) wird mit Natriumäthylat (2 g Na) 14 Stunden auf 150° erhitzt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das *Methan* (7 g) krystallinisch ab. 10 g Campherhydrazon werden mit 0,8 g Natrium in 10 ccm Alkohol 18 Stunden auf 190° erhitzt, nach Zugabe von viel Wasser fällt *Camphan* (7 g) aus; ebenso wird Menthon, Fenchon, Lävulinsäure, Anisaldehyd, Vanillin, Furfurol, Citronellal usw. leicht reduziert.

An Stelle der Hydrazone kann man nach Staudinger auch die Ketone oder die Ketazine mit überschüssigem **Hydrazin**[8]) oder nach Kishner die Hydrazone mit festem Ätzkali erhitzen[9]), welch letzteres Verfahren manchmal Vorteile bietet.

Nach dem Verfahren von Clemmensen[10]) gelingt die Reduktion von fetten wie fettaromatischen Ketonen zu Kohlenwasserstoffen sehr leicht,

---

[1]) Skita, B. *41*, 2938 (1908); Zelinsky, B. *44*, 2781 (1911); Ipatiew, B. *45*, 3205 (1912). [2]) Zincke und Thörner, B. *10*, 1473 (1877).

[3]) Gräbe, B. *7*, 1624 (1874).

[4]) Klages und Allendorff, B. *31*, 998 (1898).

[5]) Votoček und Krauz, B. *42*, 1602 (1909).

[6]) v. Kostanecki und Heller, B. *41*, 1325 (1908).

[7]) L. Wolff, B. *44*, 2760 (1911), Anm. 4; A. *394*, 86 (1912); Knorr und Heß, B. *44*, 2765 (1911). [8]) Staudinger und Kupfer, B. *44*, 2204 (1911).

[9]) Kishner, C. *1911*, II, 363, 1925; *1912*, I, 1456, 1622, 1713, 2025, II, 1925.

[10]) Clemmensen, B. *46*, 1837 (1913); *47*, 51, 681 (1914); Johnson und Hodge, Am. Soc. *35*, 1014 (1913). Majima und Nakamura, B. *46*, 4092 (1913).

wenn an Stelle des gewöhnlichen Zinks **amalgamiertes Zink** und rohe **Salzsäure** verwendet wird. Man läßt das Zink (oder besser Zinkwolle) eine Stunde in einer 5%igen Sublimatlösung verweilen und erhitzt das Keton damit und mit roher Salzsäure am Rückflußkühler einige Stunden. Methylnonylketon gibt so *Undecan*, Acetophenon *Äthylbenzol*, Phenylaceton *Propylbenzol* (90%). Ebenso sind Phenole und Phenoläther reduzierbar. Oxyacetophenon wird übergeführt in *Äthylphenol*, Gallacetophenon in *Äthyl-pyrogallol* usf. p-Acetylanisol in *p-Äthyl-anisol*. Andrerseits läßt sich o- und m-Acetophenoncarbonsäure so nicht zur *Äthylbenzoësäure* reduzieren (wohl aber durch Jodwasserstoff) und ebensowenig m-Amino-acetophenon[1]). Die Diphenyltruxone werden nach diesem Verfahren nicht zu Kohlenwasserstoffen, sondern lediglich zu den entsprechenden *Diphenyl-truxandiolen* reduziert[2]). Hier gelingt die vollständige Reduktion nur nach dem Verfahren von Wolff. α,β-ungesättigte Ketone sind erst nach der Reduktion zu gesättigten Ketonen nach dem gleichen Verfahren zu Kohlenwasserstoffen reduzierbar[3]).

Auch Diketone lassen sich nach Clemmensen reduzieren, die Indandione liefern so *Hydrindene*[4]).

Auch durch **elektrolytische Reduktion** an Cadmiumelektroden lassen sich aliphatische Ketone zu Kohlenwasserstoffen reduzieren, so das Isoamylmethylketon zu *Isoheptan*[5]). (Über die analoge Reduktion von Ketosäuren zu Kohlenwasserstoffen vgl. Red. Gr. XII.

Im Campherchinon $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases}$ läßt sich die eine Ketogruppe durch Erhitzen mit **Ammoniumsulfhydrat** und absol. Alkohol auf 100° zu CH_2 reduziren, wobei u. a. *Campher* entsteht[6]).

Die Gruppe CS in CH_2 überzuführen, gelingt oft nur schwer, in gewissen geschwefelten Harnstoffen z. B. durch Erhitzen mit **Natrium und Amylalkohol**[7]).

2. Reduktion von Ketonsäuren.

Um in Ketonsäuren die Gruppe CO in CH_2 überzuführen, reduziert man sie zunächst oft zu den Alkoholsäuren (Gruppe VI, 7) und erhitzt diese mit **Jodwasserstoff.** o-Oxybenzoyl-ameisensäure geht so durch Natriumamalgam zunächst in *o-Oxymandelsäure* und diese, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (127°) gekocht, in *o-Oxyphenyl-essigsäure* über[8]). Ketoisocamphoronsäure wird zunächst zum Lacton der *α-Oxy-isocamphoronsäure* reduziert, die durch Erhitzen mit 20 Teilen destillierter Jodwasserstoffsäure auf 170° quantitativ in *Isocamphoronsäure* verwandelt wird[9]).

$$\begin{aligned}&COOH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH\\ \rightarrow\ &COOH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH\\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|\\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOH\end{aligned}$$

In gewissen Fällen ist die Ketogruppe direkt reduzierbar, so geht Brenztraubensäure direkt durch Jodwasserstoff in *Propionsäure* über[10]). o-Ben-

[1]) Mayer und English, A. *417*, 62ff. (1919).
[2]) Stoermer und Foerster, B. *52*, 1269 (1919).
[3]) Borsche, B. *52*, 2077 (1919). [4]) Fleischer, A. *422*, 231, 272 (1921).
[5]) Tafel, B. *42*, 3146 (1909). [6]) Rimini, G. *39*, II, 196 (1909).
[7]) Senier und Shepheard, Soc. *95*, 494 (1909).
[8]) Baeyer und Fritsch, B. *17*, 973 (1884).
[9]) Baeyer, B. *29*, 2792 (1896). [10]) Wislicenus, A. *126*, 229 (1863).

zoylbenzoësäure wird durch längeres Behandeln mit **Natriumamalgam** in *o-Benzylbenzoësäure* umgewandelt und ebenso Fluorenoncarbonsäure in *Fluorencarbonsäure*[1]). Rascher dürfte dies durch 5—6stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (127°) und rotem Phosphor geschehen, da die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure so gut in *Tetrachlor-benzylbenzoësäure* übergeht[2]).

Um o-p-Benzophenondicarbonsäure in *o-p-Diphenylmethan-dicarbonsäure* überzuführen, erwärmt man die Säure mit konzentriertem **Ammoniak und Zinkstaub** 10 Stunden am Rückflußkühler und fällt nach dem Filtrieren mit Säure[3]). Sehr bequem und quantitativ erhält man die *Benzylbenzoësäuren* aus den entsprechenden Benzoylderivaten durch längeres Kochen mit **Zinkstaub und Ammoniak** unter Zusatz von etwas **Kupferlösung** nach der Methode von Elbs. Die Phenyl-benzoyl-o-benzoësäure läßt sich ebenso glatt zur *Phenyl-benzyl-benzoësäure* reduzieren, wenn man das Ammoniak durch **Natronlauge** ersetzt[4]). Weniger gut gelingt die Umwandlung durch Verwendung von Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr[5]). Die α-Naphtoyl-o-benzoësäure kann durch Zinkstaub und Natronlauge leicht zur *Phenyl-naphtylmethan-o-carbonsäure* reduziert werden. Läßt man auf dieselbe Säure **Wasserstoff** und Katalysatoren, wie **Nickel, Platin** oder **Palladium** mit oder ohne Druck einwirken, so wird sie zur *Perhydro-naphtyl-phenylmethan-carbonsäure* reduziert, wobei zuerst die aromatischen Kerne, dann die CO-gruppe angegriffen wird. Bei Verwendung von Platin muß das Metall durch Beladen mit Sauerstoff aktiviert werden[6]).

Fettaromatische Ketonsäuren lassen sich gut nach Clemmensen (vgl. Red. VIII, 2) zu Phenylparaffincarbonsäuren reduzieren, so die Toloylpropionsäure zur *Tolylbuttersäure*[7]).

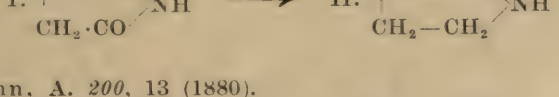
Zur Reduktion von Acetessigestern zu Kohlenwasserstoffen vgl. Red. Gr. XII.

3. $CO \cdot O \rightarrow CH_2 \cdot O$; $CO \cdot NH \rightarrow CH_2 \cdot NH$.

Über die Reduktion von Säureanhydriden zu Lactonen vgl. Gruppe XI, 1.

Lactame (bzw. Lactime) lassen sich zu *ringförmigen sekundären Aminen* am besten durch **Natrium und Amylalkohol** reduzieren.

Reduktion des Methylpyrrolidons zu Methylpyrrolidin. Man löst z. B. Methylpyrrolidon (I) (6 g) in Amylalkohol (150 g) und behandelt mit überschüssigem Natrium in der Siedehitze, wobei, um das Springen des Gefäßes durch untersinkendes Natrium zu vermeiden, der Boden des Kolbens mit Sand zu bedecken ist, gibt dann Wasser hinzu und destilliert. Dem Destillat entzieht man das *Methylpyrrolidin* (II) durch Ausschütteln mit Säure. Ausbeute 1,2 g reines *Pyrrolidin*[8]).



[1]) Liepmann, A. *200*, 13 (1880).
[2]) Rotering, J. *1875*, 598; Kircher, A. *238*, 343 (1887).
[3]) Limpricht, A. *309*, 115 (1899).
[4]) Elbs, J. pr. *41*, 147 (1890); Scholl und Seer, B. *44*, 1080 (1911).
[5]) Scholl und Neovius, B. *44*, 1081 (1911); Seer, M. *33*, 535 (1912).
[6]) Willstätter, D. R. P. 325714 (1920). Willstätter u. Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 1426 (1921).
[7]) Borsche, B. *52*, 2077 (1919).
[8]) Tafel, B. *20*, 249 (1887).

Nach derselben Methode geht Oxylepidin in *γ-Methyl-tetrahydrochinolin* und Carbostyril in *Tetrahydrochinolin* über, hier unter Verwendung von gewöhnlichem Alkohol[1]).

Nach eben demselben Verfahren mittels Natrium und Amylalkohol sind auch die sogenannten Isoxime, die durch Umlagerung cyclischer Ketoxime entstehenden Lactame, zu sekundären Basen reduzierbar, und zwar um so leichter, je weniger das Isoxim zur Aufspaltung neigt. Am glattesten ist daher das bisher überhaupt nicht aufspaltbare Thujonisoxim $C_{10}H_{18}O \cdot NH$ reduzierbar, zur Base $C_{10}H_{20}NH$. Piperidon gibt reichliche Mengen *Piperidin* neben geringeren Mengen Alkamin; Cyclohexanon-isoxim (Ketohexamethylenimin) liefert *Hexamethylenimin* $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$, Suberon-isoxim scheint ebenso *Heptamethylenimin* zu ergeben[2]).

Bei den Imiden zweibasischer Säuren gelingt die Reduktion einer, zuweilen auch beider Carbonylgruppen. Behandelt man Dichlor-maleïnsäureanilid in Eisessig mit **Natriumamalgam,** so wird unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindung *γ-Anilino-buttersäurelactam* gebildet[3]).

$$\begin{matrix} CCl \cdot CO \\ \| \\ CCl \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N \cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5.$$

Succinimid geht durch Natrium und Amylalkohol nur mit mangelhafter Ausbeute in *Pyrrolidin* über[4]), Phtalimid läßt sich durch **Zinn und Salzsäure** in Phtalimidin $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\!>\!NH$ verwandeln, dessen Nitrosoverbindung sehr glatt durch Alkali unter Bildung von *Phtalid* zerlegt wird[5]).

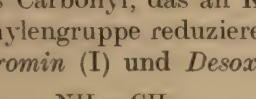
Allgemeiner ist diese Reaktion bei der **elektrolytischen Reduktion** verschiedener Säureamide durchgeführt worden, und zwar unter Verwendung einer präparierten (mit Bleisuperoxyd überzogenen) Bleikathode. Succinimid, und ebenso seine Substitutionsprodukte Isopropyl- und Tolylsuccinimid, werden in 50%iger Schwefelsäure leicht zu *Pyrrolidon* usw. reduziert. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Bariumcarbonat destilliert man das Wasser ab und danach das *Pyrrolidon*, das in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie entsteht[6]). Pyrrolidine entstehen dabei so gut wie gar nicht, wohl aber wird bei der elektrolytischen Reduktion Strychnin in *Strychnidin* umgewandelt, eine Reduktion, die der von Pyrrolidon in Pyrrolidin entsprechen würde[7]). Wie Succinimid wird auch Camphersäureimid (I) leicht reduziert, wobei neben *Camphidin* $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$ zwei isomere *Camphidone* (II und III) entstehen.

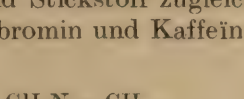
I. $C_6H_{11}\!<\!\begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ CO \cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ II. $C_6H_{11}\!<\!\begin{matrix} -C \cdot CH_3 \\ CO \cdot NH \end{matrix}\!>\!CH_2$ III. $C_6H_{11}\!<\!\begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix}\!>\!CO.$

[1]) Knorr und Klotz, B. *19*, 3300 (1886).
[2]) Wallach, A. *324*, 281 (1902), vgl. auch Issoglio, C. 1908, II, 1444).
[3]) Anschütz und Beavis, A. *295*, 39 (1897).
[4]) Ladenburg, B. *20*, 2215 (1887).
[5]) Gräbe, B. *17*, 2598 (1884), A. *247*, 29 (1888).
[6]) Tafel und Stern, B. *33*, 2226 (1900). [7]) Tafel, A. *301*, 289 (1898).

Die Reduktion gelingt in 65%iger Schwefelsäure an präparierten Bleikathoden bei 40—45° während 3 Stunden mit 90 Ampère. Die *Camphidone* werden mit Chloroform ausgeschüttelt, das Camphidin der Lösung nach Zugabe von Alkali durch Äther entzogen. Aus 150 g Säureimid werden 57,5 g Camphidon und 22 g Camphidin erhalten[1]).

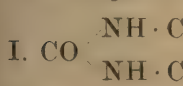
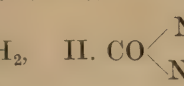
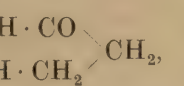
In ganz ähnlicher Weise läßt sich in der Harnsäure- und Xanthingruppe das Carbonyl, das an Kohlenstoff und Stickstoff zugleich gebunden ist, zur Methylengruppe reduzieren. Aus Theobromin und Kaffeïn erhält man *Desoxytheobromin* (I) und *Desoxykaffeïn* (II).

I. 

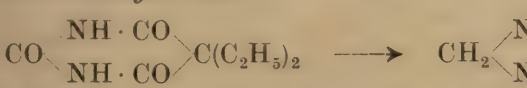
II. 

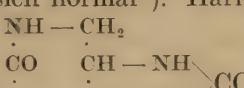
Man löst in 50%iger Schwefelsäure und reduziert 2—3 Stunden bei 20° mit einem Strom von 120 Ampère bei 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit. Die Ausbeute beim *Desoxykaffeïn* beträgt z. B. 80%[2]).

Genau so verlaufen die Reduktionen des 3-Methyl- und des Hetero-xanthins, des Xanthins und Guanins zu den entsprechenden Desoxyverbindungen[3]). Barbitursäure (I) gibt sehr glatt bei 0—18° *Hydrouracil* (II), bei 40—50° *Trimethylenharnstoff* (III[4])).

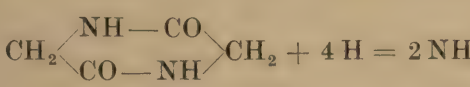
I.  II.  III. 

Im Gegensatz zur Barbitursäure gibt Veronal bei der elektrolytischen Reduktion *2-Desoxyveronal*



aber die Monoäthylbarbitursäure verhält sich normal[5]). Harnsäure gibt eine hydrierte Desoxyverbindung, das *Puron*  bei analoger Reduktion unterhalb 5°[6]).

Glycinanhydrid und seine Homologen werden durch elektrolytische Reduktion, und zwar nur an Quecksilberkathoden in *Aminoaldehyde* gespalten[7]):



[1]) Tafel und Eckstein, B. *34*, 3278 (1901); Tafel und Breblitz, B. *38*, 3806 (1905).

[2]) Tafel, B. *32*, 3194 (1899); Tafel und Baillie, B. *32*, 3206 (1899). vgl. Tafel und Frankland, B. *42*, 3140 (1901), Anm.

[3]) Tafel und Weinschenk, B. *33*, 3369 (1900); Tafel und Ach, B. *34*, 1165 (1901).

[4]) Tafel und Weinschenk, B. *33*, 3383 (1900).

[5]) Tafel und Thompson, B. *40*, 4489 (1907).

[6]) Tafel, B. *34*, 258 (1901).

[7]) Heimrod, B. *47*, 338 (1914).

IX. CO ⟶ CH.

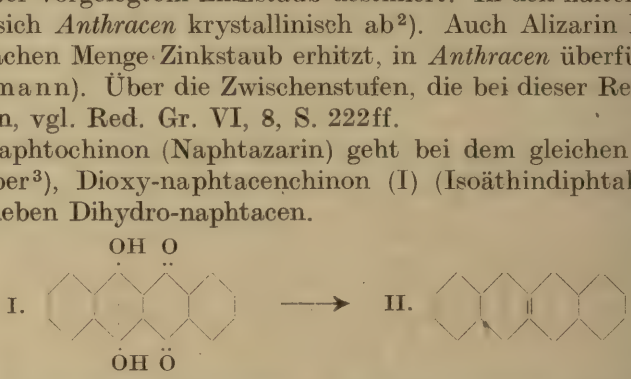
1. Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen und Derivaten. (S. 236.)

2. $CO \cdot CH_2 \rightarrow CH : CH$ und $CO \cdot NH \rightarrow CH : N$. (S. 237.)

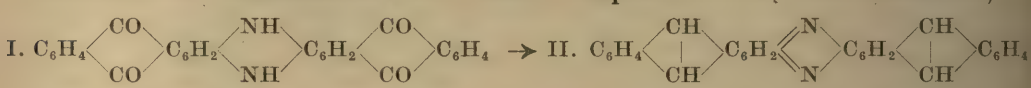
1. Die Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen

gelingt meist glatt durch trocknes **Erhitzen mit Zinkstaub,** in einigen Fällen auch bei Gegenwart von Lösungsmitteln. Um Anthrachinon in *Anthracen* überzuführen, genügt die Reduktion mit Jodwasserstoff allein nicht mehr, sie gelingt aber bei Gegenwart von gelbem Phosphor. Leicht erhält man den Kohlenwasserstoff auch, wenn man Anthrachinon (das „Oxyphoten" Fritzsches) nach Baeyers[1]) Methode mit Zinkstaub mischt und im Verbrennungsrohr über vorgelegtem Zinkstaub destilliert. In den kälteren Teilen des Rohrs setzt sich *Anthracen* krystallinisch ab[2]). Auch Alizarin läßt sich, mit der 30—50 fachen Menge Zinkstaub erhitzt, in *Anthracen* überführen (Gräbe und Liebermann). Über die Zwischenstufen, die bei dieser Reaktion durchlaufen werden, vgl. Red. Gr. VI, 8, S. 222ff.

Dioxynaphtochinon (Naphtazarin) geht bei dem gleichen Verfahren in *Naphtalin* über[3]), Dioxy-naphtacenchinon (I) (Isoäthindiphtalid) in *Naphtacen* (II)[4]) neben Dihydro-naphtacen.

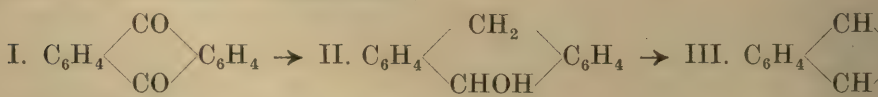


Selbst so komplizierte Chinone wie das Indanthren (I) können bei der Zinkstaubdestillation ohne Zersetzung der Molekel reduziert werden. Man führt sie in kleinen Retorten im Vakuum aus (einen Teil Farbstoff, acht Teile Zinkstaub) und erhält dabei das *Anthrazin* (II), das übrigens hier auch durch Erhitzen mit **Jodwasserstoff** und **rotem Phosphor** auf 120—220° entsteht[5]).



Die Reduktion des Flavanthrens zum *Flavanthrin* ist schon in Red. Gruppe VI, 8 (S. 224) erwähnt worden.

Auffallend leicht gelingt die Reduktion des Anthrachinons (I) zum *Dihydroanthranol* (II), einem leicht in *Anthracen* (III) übergehenden Reduktionsprodukt, nämlich durch Erhitzen mit der doppelten Menge **Zinkstaub und** überschüssigem **Ammoniak**[6]).



[1]) Baeyer, A. *140*, 295 (1866).
[2]) Fritzsche, Z. *1869*, 392; Gräbe und Liebermann, A. Spl. *7*, 287 (1870).
[3]) Liebermann, A. *162*, 333 (1872).
[4]) Gabriel und Leupold, B. *31*, 1279 (1904).
[5]) Scholl und Berblinger, B. *36*, 3442 (1903).
[6]) v. Perger, J. pr. *23*, 139 (1881).

Erhitzt man das *Dihydro-anthranol* mit Wasser oder Natronlauge, oder in alkoholischer Lösung mit Eisessig oder behandelt es mit Acetylchlorid, so geht es unter Wasserverlust glatt in reines Anthracen über. Wenn man ebenso Naphtanthrachinon mit verdünntem Ammoniak und Zinkstaub bis zum Verschwinden der roten Farbe erwärmt, filtriert, den Rückstand mehrfach mit Alkohol auskocht und diesen Auszug mit Eisessig ½ Stunde erhitzt, so krystallisiert direkt *Naphtanthracen* aus[1]).

Bei der weiteren Verfolgung der Reaktion hat sich gezeigt, daß sich zwar Anthrachinon und die β-Alkylanthrachinone leicht durch Zinkstaub und Ammoniak zu den entsprechenden Anthracenen reduzieren lassen, nicht aber die α-Alkylanthrachinone, die in andere wasserstoffärmere Produkte übergehen. Dagegen sind auch die Anthrachinon-α-carbonsäuren glatt zu *Anthracencarbonsäuren* reduzierbar[2]).

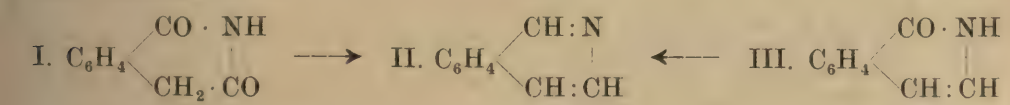
Ganz genau so läßt sich Anthrachinon-α-sulfosäure als Kaliumsalz durch Erwärmen mit Ammoniak und Zinkstaub zum *anthracensulfosauren Salz* reduzieren[3]).

Bezüglich der Reduktion des Anthrachinons zum Anthranol vgl. Red. Gr. VI, 8.

2. $CO \cdot CH_2 \rightarrow CH : CH$; $CO \cdot NH \rightarrow CH : N$.

Für die Reduktion eines der Methylen- oder Imidgruppe benachbarten Carbonyls stehen verschiedene Methoden zu Gebote, zunächst die **Destillation mit Zinkstaub** nach dem Vorgange Baeyers beim Oxindol, das so in *Indol* überführbar ist[4]).

Destilliert man ebenso Succinimid oder N-Äthylsuccinimid mit Zinkstaub aus einer kleinen Retorte, so erhält man *Pyrrol* bzw. *N-Äthylpyrrol*, letzteres mit etwas besserer Ausbeute[5]). Homo-o-phtalimid (I) gibt mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, *Isochinolin* (II)[6]), das auch in ziemlich guter Ausbeute nach derselben Methode aus Isocarbostyril (III) entsteht[7]).



Sehr glatt gehen nach demselben Verfahren Phenanthridone in *Phenanthridine* über[8]) und durch Destillation von Diphenyl-pyridon-dicarbonsäure über Zinkstaub entsteht *Diphenylpyridin*[9]).

---

[1]) Elbs, B. *19*, 2211 (1886). [2]) Elbs, J. pr. *41*, 1 (1890).
[3]) R. Schmidt und Tust, B. *37*, 70 (1904).
[4]) Baeyer, A. *140*, 296 (1866). [5]) Bell, B. *13*, 877 (1880).
[6]) Le Blanc, B. *21*, 2300 (1888).
[7]) Bamberger und Kitschelt, B. *25*, 1146 (1892).
[8]) Gräbe, A. *335*, 122 (1904).
[9]) Petrenko-Kritschenko und Schöttle, B. *42*, 2020 (1909).

Auch mit **Jodwasserstoff und Phosphor** kann eine analoge Reaktion bewirkt werden, nämlich die Reduktion des sehr schwer reduzierbaren 5,5-Diphenyl-hydantoins zum 4,5-*Diphenyl-glyoxalon*, wobei Phenylwanderung eintritt[1]):

Mit sehr gutem Erfolge ist häufig die Reduktion auch durch Erhitzen mit **Phosphorpenta- oder -trisulfid** ausführbar. Bernsteinsäureanhydrid liefert so *Thiophen*, das aber besser aus bernsteinsaurem Natrium und Trisulfid, und zwar in der Hälfte der theoretischen Ausbeute, sich bildet. Genau so geht brenzweinsaures Natrium durch Erhitzen mit Trisulfid in *Methylthiophen* über[2]).

Diese Reaktion, auf die Pyrazolone übertragen, liefert *Pyrazole*[3]).

Man erhitzt das Pyrazolon, z. B. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit 2 Teilen Phosphorpentasulfid innig gemischt im Ölbade auf 200—210°, macht dann stark alkalisch und bläst das *1-Phenyl-3-methylpyrazol* mit Wasserdämpfen ab. Das Verfahren gibt gute Ausbeute, doch sind die Reduktionsprodukte zuweilen schwefelhaltig und daher manchmal nicht leicht zu reinigen.

Auch 3-Pyrazolone sind ebenso reduzierbar. 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon geht genau so in *1,5-Diphenylpyrazol* über[4]).

Die den Pyrazolonen ähnlich gebauten Triazolone werden durch das Pentasulfid zu Triazolen reduziert[5]).

Die Darstellung des Phosphorpentasulfids *erfolgt genau so wie die des Trisulfids (Red. Gr. III, 2). Es kann im Kohlensäurestrom leicht durch Destillation gereinigt werden.*

Zu reineren Produkten, als mit Phosphorpentasulfid, und meist mit noch besserer Ausbeute, führt die Reduktion mit **Phosphortribromid** mit oder ohne Zusatz von gelbem oder rotem Phosphor.

Darstellung von Phenylmethylpyrazol aus dem Pyrazolon. Man erhitzt z. B. 20 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon mit 3—6 g rotem Phosphor und ca. 30 g Phosphortribromid (etwa dem anderthalbfachen der nach

$$CO \cdot CH_2 + PBr_3 = POBr_3 + CH : CH$$

berechneten Menge) im Rohr auf 220° ungefähr 12 Stunden, macht dann den Rohrinhalt alkalisch und treibt das *Phenylmethylpyrazol* mit Wasserdampf über, das sofort krystallinisch erstarrt[6]).

Im offenen Gefäß findet keine Reduktion statt. Auch Bispyrazolone lassen sich so, oft quantitativ, in *Bispyrazole* überführen.

---

[1]) Biltz und Seydel, B. *46*, 139 (1913).
[2]) Volhard und Erdmann, B. *18*, 454 (1885).
[3]) Andreocci, R. A. L. *1890*, II, 209; *1891*, I, 269; B. *24*, Ref. 204, 648 (1891).
[4]) Knorr u. Duden, B. *26*, 103 (1893). [5]) Andreocci, B. *25*, 225 (1892).
[6]) R. Stoermer, B. *36*, 3986 (1903); Stoermer und Martinsen, A. *352*, 328 (1907).

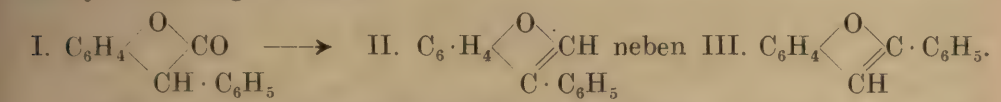
10 g 1,3-Diphenyl-4-bispyrazolon geben mit 3 g rotem Phosphor und 18 g Tribromid 16 Stunden auf 220—225° erhitzt 9 g des *Bispyrazols* (statt 9,3 g)[1]).

3-Pyrazolone werden, wenn auch schwerer, ebenfalls reduziert. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon liefert so ein noch etwas bromhaltiges *1-Phenyl-5-methylpyrazol*, das durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure völlig bromfrei wird.

Desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ läßt sich durch Erhitzen mit Phosphortribromid in *Stilben* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ überführen[2]), ganz besonders leicht gehen aber gewisse Lactone der aromatischen Reihe in Reduktionsprodukte über, nämlich die Lactone der o-Oxyphenylessigsäuren, die zu *Phenylcumaronen* und deren Substitutionsprodukten reduziert werden. Hierbei findet die Reduktion schon im offenen Gefäß statt.

Darstellung von 2-Phenylcumaron aus o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton. Man erhitzt 10 g des Lactons (I) mit 25 g Tribromid 8—10 Stunden im Ölbad auf 200° (Badtemp.). Aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt treibt Wasserdampf reines halogenfreies *2-Phenylcumaron* (II) ab.

Erhitzt man dasselbe Lacton im Rohr mit der doppelten Menge des Tribromids auf 200—220° 12 Stunden lang, so ist dem späteren Destillat auch das isomere *1-Phenylcumaron* (III) beigemengt, das seine Entstehung einer Phenylwanderung verdankt.



Diese Umlagerung tritt auch bei den Homologen, nicht aber bei den halogensubstituierten Lactonen ein. Die erstere Reaktion kann, wenn auch weniger gut, auch durch Phosphorpentasulfid bewirkt werden[3]).

Von stickstoffhaltigen Carbonylverbindungen ist z. B. das Carbostyril oberhalb 200° durch Phosphortribromid zu *Chinolin* reduzierbar[4]).

Die hierher gehörige Reduktion der Harnsäure und ihrer Derivate zu *Purinkörpern* läßt sich nicht direkt bewerkstelligen, sondern gelingt nur über die Halogenverbindungen hinweg. (Vgl. Red. Gruppe XV, 3.)

X. COOH —→ CHO.

1. Reduktion nach Piria mit Hilfe der Kalksalze und Calciumformiat.
2. Direkte Reduktion ein- und zweibasischer Säuren, der Säurechloride und Amide. (S. 259.)
3. Reduktion ein- und zweibasischer Polyoxysäuren und von Aminosäuren. (S. 240.)
4. Reduktion mit Hilfe von Imidoäthern, Thioaniliden, Amidinen und Imidchloriden. (S. 243.)

1. Reduktion nach Piria mit Hilfe der Kalksalze und Calciumformiat.

Wenn man die trocknen Kalksalze einbasischer Säuren mit **Calciumformiat** mischt und **trocken destilliert,** so entstehen Aldehyde:

$$R \cdot COOca + H \cdot COOca = R \cdot CHO + CaCO_3.$$

[1]) **Stoermer und Martinsen, A. *352*, 341 (1907).**
[2]) **R. Stoermer, B. *36*, 3988 (1903).**
[3]) **Stoermer und Kippe, B. *36*, 4006 (1903); Stoermer, B. *44*, 1853 (1911).**
[4]) **Stoermer, B. *36*, 3988 (1903).**

So erhielt Piria[1]) aus Benzoësäure *Benzaldehyd*, aus Anissäure *Anisaldehyd*, aus Zimtsäure *Zimtaldehyd*. Die Gültigkeit der Reaktion für die Fettreihe wurde von Limpricht[2]) bewiesen, der auf demselben Wege *Acetaldehyd Propionaldehyd*, *Valeraldehyd* usw. gewann, während Cannizzaro[3]) so zuerst den *Phenylacetaldehyd* darstellte. Erheblich verbessert wurde die Methode durch Krafft, der das Verhältnis von fettsaurem Kalk zu Calciumformiat wie 2 : 3 nahm, das Gemisch mit Calciumcarbonat verdünnte und im Vakuum bei 8—15 mm Druck destillierte, wodurch stärkere Zersetzung vermieden wurde. An Aldehyden wurde erhalten die Hälfte des Gewichts der verarbeiteten Säure, bei höheren Aldehyden 35—40% der Theorie. Noch etwas vorteilhafter erwies sich die Verwendung der Bariumsalze, verrieben mit dem doppelten Gemisch Bariumformiat. So ließen sich gut darstellen *Laurin-Myristin-*, *Palmitin-*, *Stearinaldehyd*[4]).

Von komplizierteren Aldehyden wurden nach der gleichen Methode später gewonnen, z. B. *β-Naphtaldehyd*[5]), *Hydrozimtaldehyd*, *α-Methylhydrozimtaldehyd* (4 g aus 40 g Ca-Salz), *m-Chlorhydrozimtaldehyd*[6]), *o-Phenylbenzaldehyd*[7]) u. a.

Mit noch wesentlich besserer Ausbeute entstehen Aldehyde aus Säuren auf katalytischem Wege, wenn man die letzteren mit dem doppelten Volumen **Ameisensäure** bei 300—360° über **Manganoxydul** leitet. Isovaleriansäure gibt 50% *Isovaleraldehyd*, Önanthsäure 60% *Önanthol*, Pelargonsäure 70% *Nonylaldehyd*, Phenylessigsäure über 50% *Phenylacetaldehyd*.

In derselben Weise können auch ungesättigte Säuren mit guter Ausbeute[8]) in ungesättigte Aldehyde übergeführt werden. So liefert *α, β*-Hexylensäure den *α, β-Hexylenaldehyd*[9]).

2. Direkte Reduktion ein- und zweibasischer Säuren, von Säurechloriden und Amiden.

Die Säuren selbst geben beim Behandeln mit Reduktionsmitteln kaum Aldehyde. Benzoësäure geht bei der Einwirkung von **Natriumamalgam** in schwach saurer Lösung in *Benzylalkohol* und andere Produkte über, Benzaldehyd ist nur eben durch den Geruch nachweisbar[10]). Später ist gefunden worden, daß gewisse einbasische Fettsäuren direkt in Aldehyde übergehen können, wenn man ihre Dämpfe mit Wasserstoff gemischt durch ein Rohr leitet, das mit gewissen **Metallen als Katalysatoren** in kompakter Form beschickt ist und auf 300° erhitzt wird. Hierfür eignen sich Blei, Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Silber, sowie ferner Glasperlen und Bimsstein. Besonders Ameisensäure liefert so *Formaldehyd*, Essigsäure *Acetaldehyd*[11]).

Nach zahlreichen Versuchen von K. A. Hofmann und Schibsted[12]) erhält man auch mit den verschiedensten Katalysatoren nicht mehr als höchstens 4% Formaldehyd.

[1]) Piria, A. *100*, 104 (1856). [2]) Limpricht, A. *97*, 368 (1856).
[3]) Cannizzaro, A. *119*, 254 (1861).
[4]) Krafft, Br. *13*, 1413 (1880); *16*, 1716 (1883).
[5]) Battershall, A. *168*, 116 (1873). [6]) v. Miller u. Rohde, B. *23*, 1079 (1898).
[7]) Pictet und Gonset, C. *1897*, I, 413; Fanto, M. *19*, 586 (1898).
[8]) Sabatier und Mailhe, C. r. *158*, 985 (1914); C. 1914, I, 1992.
[9]) Schimmel & Co., Oktoberbericht *1918*, 41.
[10]) Herrrmann, A. *132*, 75 (1864).
[11]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 185932 (1907).
[12]) Hofmann und Schibsted, B. *51*, 1389 (1918).

Eine besondere Methode gilt für die aromatischen *o-Oxyaldehyde*. Sie entstehen nach H. Weil[1]) durch **Natrium-** oder **Magnesiumamalgam bei Gegenwart von Borsäure** leicht aus den o-Oxysäuren. Durch gleichzeitigen Zusatz von p-Toluidin bindet man die entstehenden, sich durch die Gelbfärbung verratenden Aldehyde, die sonst zu Alkoholen weiter reduziert werden.

1,2-Naphtolcarbonsäure liefert *1,2-Naphtolaldehyd*, wenn man durch Zusatz von Bisulfit und Sulfit weitergehende Reduktion des Aldehyds verhindert; 2,3-Naphtolcarbonsäure gibt ähnlich einen *Tetrahydro-naphtalinaldehyd*; Naphtalin-α-carbonsäure wird nicht angegriffen, die β-Säure bildet wenig *β-Naphtalinaldehyd*; Chlor-1-naphtol-2-carbonsäure liefert 50% des *Chlor-naphtolaldehyds*, die gebromte Säure analog den etwas verunreinigten *Brom-naphtolaldehyd*; 4-Amino-1,2-naphtolcarbonsäure wird nicht angegriffen, die 4-Sulfonsäureverbindung dagegen unter Abspaltung von SO_3H zu *1,2-Naphtolaldehyd* reduziert[2]).

Auch die elektrolytische Reduktion der Salicylsäure und der Benzoësäure bei Gegenwart von Borsäure führt leicht zu den Aldehyden[3]).

Von zweibasischen Säuren wird die Oxalsäure **elektrolytisch** recht glatt (87,5% Ausbeute) zu *Glyoxylsäure* reduziert[4]) und zwar am besten unter Verwendung von Quecksilber als Kathode bei Gegenwart von Schwefelsäure. Auch an Bleikathoden läßt sich Oxalsäure gut zu *Glyoxylsäure* reduzieren, auch im großen[5]). Bei andern zweibasischen und einbasischen Säuren ist die Reduktion bisher nicht gelungen, offenbar weil bei ihnen die leicht angreifbare Gruppierung O:C·C:O nicht vorhanden ist. Eine wäßrige Oxalsäurelösung wird durch Einwirkung von **Magnesiumpulver** ebenfalls zu *Glyoxylsäure* reduziert[6]). Auch der Oxalsäureester ist leicht reduzierbar, und zwar schon durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, wobei hauptsächlich *Glyoxylsäureester* (als Acetal) entsteht, neben Mesoxalsäureester, Desoxalsäureester, Traubensäure- und Glycolsäureester[7]).

Zur **Darstellung von Glyoxylsäureester** kann man so verfahren, daß man 100 g Oxalester in 300 ccm Alkohol mit 1000 g 3%igem Natriumamalgam innerhalb 40 Minuten reduziert, die Lösung dann in eine Auflösung von 63 g wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol einträgt, und nach kurzem Kochen vom rasch ausgeschiedenen Natriumoxalat absaugt. Das Filtrat, im Vakuum destilliert, gibt 30—40% *Glyoxylsäureester-alkoholat*, woraus durch Phosphorpentoxyd *Glyoxylsäureester* darstellbar ist[8]).

Ebenso schlecht wie die Säuren lassen sich auch die Säurechloride durch Natriumamalgam zu Aldehyden reduzieren. Valerylchlorid ist so z. B. bei Gegenwart trockner Oxalsäure zu *Valeraldehyd* reduziert worden, wobei Amylalkohol und Ester nebenher entstehen[9]). Die Säureanhydride gehen bei der Reduktion in *Alkohole* über (vgl. XI, 1), ebenso die Amide, Benzamid gibt mit Natriumamalgam eine Spur *Benzaldehyd*[10]), mit Aluminiumamalgam in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Salzsäure etwas mehr davon neben viel Benzoësäure[11]).

Mit sehr guter Ausbeute lassen sich Säurechloride zu Aldehyden reduzieren, wenn man erstere in einem genügend hoch siedenden Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Xylol (3—5fache Menge) löst, zum Sieden erhitzt und bei Gegenwart eines Katalysators oder Katalysatorträgers mit **Wasserstoff** behandelt, den man durch ein durch den Kühler gestecktes dünnes Glas-

[1]) H. Weil, D. R. P. 196239 (1908); B. *41*, 4147 (1908).
[2]) Weil, B. *44*, 3058 (1911). [3]) Mettler, B. *41*, 4148 (1908).
[4]) Tafel und Friedrichs, B. *37*, 3189 (1904).
[5]) Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 194038, 204787 (1908), 239412 (1911). [6]) Benedikt, C. 1909, I, 1645.
[7]) W. Traube, B. *40*, 4942 (1907).
[8]) Bayer & Co., D. R. P. 201895 (1908). [9]) Baeyer, B. *2*, 98 (1869).
[10]) Guareschi, B. *7*, 1462 (1874). [11]) H. Wislicenus, J. pr. *54*, 61 (1896).

rohr bis auf den Boden des Siedekolbens leitet. Die hohe Temperatur ist notwendig, um den sonst störend wirkenden Halogenwasserstoff sofort zu entfernen. Das Einleiten des Wasserstoffs wird so lange fortgesetzt, bis am Ende des Kühlers Salzsäure nicht mehr durch Ammoniak nachweisbar ist. Als Katalysator eignet sich fein verteiltes **Nickel** (dargestellt nach Kelber, B. 50, 307 (1917), vgl. Gr. XV, 1) oder auf Bariumsulfat niedergeschlagenes **Palladium** (s. u.). Aus Benzoylchlorid erhält man *Benzaldehyd* (97% d. Th.), aus Butyrylchlorid *Butyraldehyd* (50%), aus Stearylchlorid *Stearinaldehyd*, aus p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid *p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd* (95%), aus Tricarbomethoxy-galloylchlorid *Tricarbomethoxy-gallusaldehyd*[1]). Am sichersten gelingt die geschilderte Reduktion der Säurechloride zu Aldehyden, wenn dem Lösungsmittel für das Chlorid (Toluol, Xylol) eine Substanz zugesetzt wird, die eine „partielle Vergiftung" des Katalysators herbeiführt. Als bester Zusatz hat sich eine Lösung herausgestellt, die man erhält, wenn 6 Teile Chinolin mit 1 Teil Schwefel 5—7 Stunden am Rückflußkühler gekocht wird[2]). Die Reduktion mit Hilfe unbeeinflußter Katalysatoren führt leicht zu Kohlenwasserstoffen, die Verwendung von Chinolin allein zu Alkoholen[3]).

Darstellung von p-Nitrobenzaldehyd. 3 g p-Nitro-benzoylchlorid, 16 ccm Xylol, 0,01 g geschwefeltes Chinolin, 0,5 g 2%iges Palladiumkieselgur, Ölbad-Temperatur 150°, Dauer 2½ Stunden. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird der Apparat im Wasserstoffstrom abgekühlt, die Lösung filtriert und 20 Stunden stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, die auf Ton gestrichen, 2,2 g Rohprodukt an Aldehyd (91%) vom Schmp. 103° ergibt.

Ähnlich wird *o-Chlorbenzaldehyd* und *Phenylacetaldehyd* gewonnen.

Über die Darstellung des Palladium-Bariumsulfat-katalysators vgl. Red. Gr. XIII, 6, S. 270.

3. Reduktion ein- und zweibasischer Polyoxysäuren und Aminosäuren.

Von ein- und zweibasischen Säuren sind mit Erfolg nur die Säuren zu Aldehyden reduzierbar, die zu den mehratomigen Alkoholen gehören, die Pentonsäuren, die Hexonsäuren usw., und zwar nur, wenn sie in Form ihrer Lactone der Reduktion unterworfen werden. Diese muß daher in saurer Lösung vorgenommen werden.

Reduktion der Mannonsäure zu Mannose. Man löst z. B. 1 Teil Mannonsäurelacton in 10 Teilen Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, kühlt in einer Kältemischung stark ab und versetzt unter Umschütteln mit 2½%igem **Natriumamalgam.** Die Flüssigkeit muß stets sauer gehalten werden. Der Wasserstoff wird vollständig fixiert, bis etwa 15 Teile Amalgam und 1,3 Teile 20%ige Schwefelsäure verbraucht sind. Nach etwa ¾ Stunden, wenn zwei Tropfen der Lösung 15 Tropfen Fehlingscher Lösung vollständig reduzieren, trennt man vom Quecksilber, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und verdampft bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats. Dann gießt man alles in die zwanzigfache Menge heißen Alkohols, filtriert von den ausgeschiedenen Salzen und verdampft den Alkohol. Die Salze werden wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der alkoholischen Auszüge hinterbleibt der Zucker, in diesem Falle *Mannose*, als Sirup in einer Ausbeute von etwa 50%[4]).

---

[1]) Rosenmund, B. *51*, 585 (1918), Rosenmund und Zetzsche, B. *51*, 594 (1918).
[2]) Rosenmund und Zetzsche, B. *54*, 425 (1921).
[3]) Rosenmund und Zetzsche, B. *54*, 638 (1921).
[4]) E. Fischer, B. *23*, 373 (1890).

Ebenso werden die Lactone der Gluconsäure, Galactonsäure, Mannose-, Glucose-, Galactose-, Fructose- und Rhamnosecarbonsäure und anderer Säuren zu den Zuckern reduziert mit 40—60% Ausbeute.

Von den zweibasischen Säuren ist die Zuckersäure in Form ihres Lactons ebenfalls reduzierbar, sie führt zur *Glucuronsäure*, doch ist die Reindarstellung umständlich und sehr verlustreich.

$$\underset{\text{Zuckersäure}}{COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Glucuronsäure}}{COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO}$$

Die Schleimsäure kann außer in Form ihres Anhydrids auch in Form ihres Äthylesters reduziert werden[1]).

Die freien Aminosäuren sind nicht reduzierbar, wohl aber ihre Ester, wenn man in stets salzsaurer und sehr stark durch Kältemischung gekühlter Lösung Natriumamalgam einwirken läßt. Bei in Wasser schwer löslichen Estern verwendet man alkoholische Lösungen. Die entstehenden Aminoaldehyde verraten sich durch ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlings Lösung und lassen sich besonders in Form ihrer p-Nitrophenylosazone festhalten[2]).

Direkt isolieren läßt sich der Aminoaldehyd als Acetal, wenn man die nach einem ganz ähnlichen Verfahren erhaltene stark reduzierende saure Flüssigkeit, die bei Verwendung von Glycocollesterchlorhydrat 25—30% *Aminoacetaldehyd* enthält, eindampft und den Rückstand in absolut-alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas sättigt, wobei sich das unveränderte Glycocollsalz abscheidet und schließlich *Aminoacetal* durch Alkali ausfällbar wird. Ausbeute 17% der Theorie[3]). Auch Homologe und Substitutionsprodukte (z. B. *d-α-Aminopropionacetal* und *α-Amino-β-phenyl-propionacetal*) lassen sich ebenso darstellen[4]), sowie andere basische Acetale der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe[5]) bei Verwendung von Natrium- oder **Calciumamalgam.**

4. Reduktion der Säuren mit Hilfe von Imidoäthern, Thioaniliden, Amidinen und Imidchloriden.

Von den Abkömmlingen der Säuren sind eine ganze Reihe der Reduktion zu Aldehyden viel leichter zugänglich als die Säuren selbst. So scheinen die salzsauren Imidoäther, die aus den Säurenitrilen quantitativ gewinnbar sind[6]), ganz allgemein in saurer Lösung durch **Natriumamalgam** gut zu Aldehyden reduzierbar zu sein, wobei man die entstehenden Aldehyde als Phenylhydrazone oder Semicarbazone abfangen kann.

Reduktion eines Imidoäthers zum Aldehyd. Man löst z. B. in einem 1 l-Scheidetrichter 20 g fein gepulverten salzsauren Benzimidoäther in 20 g Wasser und 20 ccm 30%iger Schwefelsäure, überschichtet mit 150 ccm Äther und versetzt mit 400 g 3%igem Natriumamalgam, sowie weiteren 120 ccm Säure, in 20 Portionen von je 20 g und 5—10 ccm. Die Lösung darf nie alkalisch reagieren. Von Zeit zu Zeit wird das Quecksilber abgelassen und der Äther durch neuen ersetzt. Die ersten Ätherauszüge liefern 7 g Öl, das 10 g Bisulfitverbindung des *Benzaldehyds* und 2—7 g reinen Aldehyd (= 23,5%) ergibt. Setzt man der sauren Lösung die dem Imidoäther äquivalente Menge Phenylhydrazinchlorhydrat hinzu, aber keinen Äther, so scheidet sich nach Zugabe des

---

[1]) E. Fischer, B. *23*, 930 (1890); Fischer und Piloty, B. *24*, 521 (1891); Fischer und Herz, B. *25*, 1250 (1892).

[2]) Neuberg, B. *41*, 959 (1908); E. Fischer, B. *41*, 1021 (1908).

[3]) E. Fischer, B. *41*, 1021 (1918).

[4]) E. Fischer und Kametaka, A. *365*, 7 (1909).

[5]) Chem. Werke Dr. Byk, D. R. P. 217385 (1909).

[6]) Pinner, B. *16*, 353 (1883).

Amalgams fast sofort das entsprechende Hydrazon aus (beim Benzaldehyd quantitativ). Die Ausbeuten an Semicarbazon sind wegen der leichteren Zersetzlichkeit geringer[1]).

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:O)H$$

In manchen Fällen empfiehlt sich statt Schwefelsäure verdünnte Essigsäure, z. B. für die Reduktion des p-Tolylimidoäthers, wobei 95% Hydrazon entstehen. Phenylacetimidoäther liefert mit doppeltnormaler Schwefelsäure 30% der Theorie an reinem *Phenylacetaldehyd-hydrazon*. Oft ist Diphenylhydrazin angezeigt, wobei die Ausbeute häufig noch besser wird, oder Benzylphenylhydrazin. Dies liefert z. B. bei dem letztgenannten Imidoäther 87% Rohprodukt. Succinimidoäther liefert das Bisphenylhydrazon des *Succindialdehyds*[2]).

Die Thioanilide, die aus den Säureaniliden leicht darstellbar sind, liefern bei 10 Minuten langem Kochen mit 20%iger **Kalilauge** und 2 g **Zinkpulver,** Ausäthern und nachfolgender Wasserdampfdestillation des mit Salzsäure versetzten Produkts *Aldehyde*. Thiobenzanilid gibt 42% *Benzaldehyd*[3]).

$$C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5CH : NC_6H_5 + H_2S$$

$$C_6H_5CH : NC_6H_5 + H_2O = C_6H_5CHO + NH_2C_6H_5$$

Sehr geeignet zur Überführung von hydroaromatischen Carbonsäuren in Aldehyde, weniger gut für aromatische, fettaromatische und fette Säuren ist folgendes, die Amidine benutzendes Verfahren.

Reduktion eines Amidins zum Aldehyd. Man führt die Säure über das Chlorid in das Anilid und dies mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid über, das im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreit wird. Das Imidchlorid trägt man in die vierfache Menge Anilin ein und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das das Amidin enthaltende Öl wird in der achtfachen Menge Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit der drei- bis zehnfachen Menge Natrium reduziert. Sodann treibt man Alkohol und Anilin mit Wasserdampf über und unterbricht die Destillation, sobald eine Probe des übergehenden Öls mit verdünnter Salzsäure erhitzt Aldehyd zu liefern beginnt. Man trennt nun das Öl von der Lauge und destilliert es mit überschüssiger Schwefelsäure im Dampfstrom, wobei der Aldehyd übergeht, der durch Destillation im Vakuum gereinigt wird.

$$R \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \rightarrow R \cdot C(Cl) : NC_6H_5 \rightarrow R \cdot C\begin{matrix} NC_6H_5 \\ NHC_6H_4 \end{matrix} \rightarrow R \cdot CH\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$$

$$= R \cdot CHO + 2C_6H_5 \cdot NH_2$$

Die drei Cyclogeraniumsäuren gehen so mit 50—80% Ausbeute in die *Cyclocitrale* über[4]).

Andrerseits kann man die (aromatischen) Imidchloride in Essigesterlösung unter Zusatz von Jod mit Magnesium in Reaktion bringen oder in Benzollösung unter Essigester- und Jodzusatz. Man kocht einige Zeit, schüttelt dann mit Wasser und dampft ein. Dem Rückstand entzieht man mit Petroläther das *Benzalanilin* und zerlegt es durch verdünnte Säuren[5]).

$$C_6H_5 \cdot C(Cl) : NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(MgCl) : NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : NC_6H_5.$$

---

[1]) Henle, B. *35*, 3041 (1902).
[2]) Henle, B. *38*, 1362 (1905). [3]) Ciusa, C. *1907*, I, 28.
[4]) Merling, B. *41*, 2064 (1908), vgl. auch v. Braun und Kruber, B. *45*, 384 (1912). [5]) Staudinger, B. *41*, 2217 (1908).

Einfacher gelingt die Reduktion von Imidchloriden aromatischer Säuren (nicht aliphatischer), wenn man sie mit einer ätherischen Lösung von **Zinnchlorür-Chlorwasserstoff** behandelt, wobei das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Spaltung der Reduktionsprodukte erfolgt durch verdünnte Salzsäure und liefert die Aldehyde in guter Ausbeute. Auf diese Weise ließ sich Benzoësäure, Zimtsäure und Trimethyläthergallussäure leicht in *Benzaldehyd*, *Zimtaldehyd* und *Trimethyläther-gallussäurealdehyd* verwandeln[1]).

XI. COOH ⟶ CH_2OH.

1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und -chloriden zu Alkoholen (auf rein chemischem Wege), von Lactonen zu Glycolen.
2. Reduktion von Estern, Amiden und Amidinen. (S. 247.)
3. Elektrolytische Reduktion von Estern und Säuren. (S. 249.)
4. Reduktion von Nitrilen zu Aminen. (S. 250.)

1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und -chloriden zu Alkoholen, von Lactonen zu Glycolen.

Fette Säuren lassen sich bisher auf rein chemischem Wege nicht direkt zu Alkoholen reduzieren, bei aromatischen ist es in beschränktem Maße der Fall; so gibt Benzoësäure mit **Natriumamalgam** etwas *Benzylalkohol*[2]). Von den Oxybenzoësäuren ist die m-Verbindung gut in m-Oxybenzylalkohol überführbar, nicht dagegen o- und p-Säure.

Man behandelt die Säure in stets salzsauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam, zieht nach 10—12 Stunden mit Äther aus und entfernt durch Calciumcarbonat eine nebenhergebildete ölige Säure. Aus dem Äther hinterbleibt im Vakuum krystallisierender *m-Oxybenzylalkohol*[3]).

Allgemein gelingt die Reduktion bei den Säureanhydriden, wenn man dieses mit feingepulvertem 4%igen Natriumamalgam behandelt. Aus 400 g Acetanhydrid wurden erhalten 15 g reiner *Äthylalkohol*. Buttersäureanhydrid wird durch Natriumamalgam, das mit etwas Buttersäure befeuchtet wird, unter Eiskühlung zu *Butylalkohol* reduziert. (Aus 100 g = 8 g Alkohol.) Besser wird die Ausbeute, wenn man das Säurechlorid mit der Säure selbst mischt, wobei dann das Anhydrid entstehen kann, und dann ebenso reduziert. (100 g Chlorid liefern so 15 g Alkohol.)[4])

Die Säurechloride einiger zweibasischen Säuren werden durch Natriumamalgam und Eisessig zu *Lactonen* reduziert. Succinylchlorid geht dabei in *Butyrolacton* über[5]). Ebenso gibt Phtalylchlorid *Phtalid*, am besten, wenn man es in Äther gelöst mit **Zink** und unter Kühlung mit **Salzsäure** (1 : 3) versetzt. Nach 12 Stunden destilliert man den Äther ab, fügt Ammoniumcarbonat hinzu und zieht das Phtalid wieder mit Äther aus[6]).

Die katalytische Hydrierung der Säurechloride mittels **Palladium** und **Wasserstoff** kann unter bestimmten Bedingungen zu Alkoholen führen, ins-

---

[1]) Sonn und E. Müller, B. *52*, 1927 (1919).
[2]) Herrmann, A. *132*, 75 (1864). [3]) Velden, J. pr. *15*, 165 (1877).
[4]) Linnemann, A. *148*, 249 (1868); *161*, 178 (1872).
[5]) Saytzeff, A. *171*, 258 (1874).
[6]) Kolbe, Wischin, Z. *1866*, 315; Hessert, B. *10*, 1445 (1877).

besondere, wenn der Katalysator durch Zusatz von geringen Mengen Chinolin richtend beeinflußt wird. Dabei bilden sich nur geringe Mengen von Aldehyd, die sich aber bei Vergrößerung der Chinolinmenge unter gleichzeitigem Verlust an Alkohol steigern. Aus Benzoylchlorid entsteht so in siedender Xylollösung *Benzylalkohol*, *Benzaldehyd* und *Dibenzyläther*. Bei Verwendung von Xanthon an Stelle von Chinolin bilden sich *Benzoësäure-benzylester*, *Benzoësäure* und Kohlenwasserstoff, aber kein Alkohol. Die Ausbeute an Ester steigt nach dem letzten Verfahren in Toluollösung beträchtlich[1]). Vgl. oben Gr. X, 2.

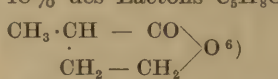
In vielen Fällen sind die Anhydride direkt reduzierbar, zuweilen auch die freien zweibasischen Säuren[2]). Phtalsäureanhydrid gibt in **Eisessiglösung** beim Erhitzen mit **Zinkstaub** neben Diphtalyl und anderen Produkten viel *Phtalid*[3]).

Wesentlich verbessern läßt sich das letztere Verfahren, wenn man statt Phtalsäureanhydrid Phtalimid mit **Zinkstaub und Natronlauge** reduziert, woher man 96% der theoretischen Ausbeute an *Phtalid* erhält; intermediär entsteht *Oxyphtalimidin* $C_6H_4\langle{}^{CHOH}_{CO}\rangle NH$, das isoliert werden kann. Bei der Reduktion des Phtalsäureanhydrides mit **Zinkstaub** in **neutraler Lösung** bei Gegenwart von **Chlorcalcium** erhält man *Diphtalyl-lactonsäure* $C_6H_4\langle{}^{CH\text{———}CO}_{CO\quad O\quad COOH}\rangle C_6H_4$[4]).

Die Reduktion des Phtalsäureanhydrids gelingt sehr gut, wenn man es dampfförmig mit **Wasserstoff** gemischt über auf 200° erhitztes **Nickel** leitet; man erhält quantitativ *Phtalid*, Hydrophtalid entsteht nicht[5]).

Systematisch wurden auf ihre Reduktionsfähigkeit geprüft die Anhydride zweibasischer aliphatischer Säuren.

Man löst das Anhydrid in ziemlich viel Äther in einem weiten, dickwandigen Erlenmeyerkolben, gibt in die Lösung große Brocken 4—5%igen Natriumamalgams. (das Doppelte der berechneten Menge) und Salzsäure (1 : 1) in geringem Überschuß. Nach Beendigung der Reaktion hebt man den Äther ab und trennt den Ätherinhalt durch Destillation oder ähnlich. Bernsteinsäureanhydrid gibt 12% Ausbeute an *Butyrolacton*, Brenzweinsäureanhydrid 18% des Lactons $C_5H_8O_2$:



Glutarsäureanhydrid wird dagegen am besten in ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam** (mit 10% Ausbeute) reduziert zum *Lacton* der *δ-Oxyvaleriansäure* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, deren Bariumsalz in Alkohol leicht löslich ist und so von dem darin unlöslichen Bariumsalz der

[1]) Rosenmund und Heise, B. *54*, 638 (1921).
[2]) Windaus und v. Staden, B. *54*, 1063 (1921).
[3]) J. Wislicenus, B. *17*, 2178 (1884).
[4]) Reissert, B. *46*, 1484 (1913).
[5]) Godchot, Bl. [4], *1*, 829 (1907).
[6]) Fichter und Herbrand, B. *29*, 1192 (1896).

Glutarsäure getrennt werden kann. Äthylbernsteinsäureanhydrid wird ebenso zu *Äthylbutyrolacton* reduziert[1]).

Ähnlich wie die Ester zu Alkoholen (vgl. 2.) lassen sich die Lactone durch **Natrium und Alkohol** zu *Glycolen* reduzieren, und zwar zum Teil mit recht guten Ausbeuten[2]).

Darstellung. Man versetzt 5 g Lacton mit 100 ccm absol. Alkohol und trägt schnell 15 g Natrium ein. Nach Beendigung der Reaktion treibt man den Alkohol durch Wasserdampf ab und zieht das mit Ammonsulfat ausgesalzene Glycol mit Äther aus, das dann im Vakuum destilliert wird.

Nach diesem Verfahren geht z. B. Valerolacton in das Glycol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ über, Cumarin in *o-Oxydihydro-zimtalkohol* $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \end{cases}$; auch ε-Lactone sind reduzierbar.

Auch an präparierten Bleikathoden läßt sich die Reduktion ausführen, wie am Beispiel des Narkotins gezeigt ist, das so zu einem Glycol, dem *Tetrahydronarkotin*, reduzierbar ist[3]).

2. Reduktion von Estern, Amiden, Amidinen.

Besonders leicht gelingt die Reduktion von Estern zu Alkoholen, am besten mittels **Natrium** und **Alkohol** nach der Methode von Bouveault und Blanc.

Reduktion eines Esters zum Alkohol. Man löst den Ester in der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols und läßt diese Lösung auf 6 Atome Natrium in großen Stücken tropfen. Nach mehrstündigem Kochen im Chlorcalciumbad bringt man alles Natrium durch Alkohol in Lösung, versetzt mit Wasser und destilliert den Äthylalkohol und den neugebildeten Alkohol ab. Die Ausbeute beträgt oft über 50%.

Nicht reduzierbar ist von fetten Estern nur der Ameisensäureester und ferner alle aromatischen Ester, die das Carboxyl direkt am Benzolkern gebunden enthalten. Caprylsäureester gibt *Octylalkohol*, Myristinsäureester *Tetradecanol*, Phenylessigester *Phenyläthylalkohol*, Hexahydrobenzoësäureester *Hexahydrobenzylalkohol*[4]).

Die Isolierung der höheren Alkohole ist meist mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach Entfernung des Äthylalkohols bleibt eine feste Masse, aus dem neuen Alkohol und Natronseife bestehend, zurück, die mit überhitztem Dampf behandelt oder im Soxhlet mit Äther extrahiert werden muß.

Ungesättigte Ester liefern nach dieser Methode, wenn die Doppelbindung in α-β-Stellung sich befindet, gesättigte Alkohole, sonst ungesättigte. Dimethyl-acrylsäureester $(CH_3)_2C : CH \cdot COOR$ wird zu *Isopropyläthylalkohol* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Zimtsäureester zu *Phenylpropylalkohol*. Ölsäureester gibt ein Gemisch von *Oleinalkohol* $C_{17}H_{33} \cdot CH_2OH$ mit wahrscheinlich *Elaidinalkohol*, Undecylensäureester *Undecylenalkohol* $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2OH$. Vgl. Gr. XIII, 6. Oxysäureester lassen sich nicht glatt reduzieren, Phenylglycolsäureester $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOR$ gibt nur eine Spur *Phenylglycol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, β-Phenylhydracrylsäureester geht ausschließlich in *Zimtsäure* über. In Äthoxysäureestern wird, falls OC_2H_5

[1]) Fichter und Beisswenger, B. *36*, 1200 (1903).
[2]) Semmler, B. *39*, 2851 (1906). [3]) Freund und Finzi, B. *45*, 2328 (1912).
[4]) Bouveault und Blanc, C. r. *136*, 1676; *137*, 60 (1903).

in α steht, diese Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, in der β-Stellung bleibt sie erhalten. β-Äthoxypropionsäureester liefert *Trimethylen-glycolmonoäthyläther*[1]) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$.

Ester zweibasischer Säuren sind ebenfalls reduzierbar, falls keine Kondensation eintritt; α,α-Dimethylbernsteinsäureester gibt Dimethylbutandiol $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Adipinsäureester $COOR(CH_2)_4 \cdot COOR$ liefert sehr wenig *Hexandiol*, aber Kork- und Sebacinsäureester geben leicht *Octan-* bzw. *Decandiol*[2]), Brenzweinsäureester *Methyl-tetramethylenglycol*[3]).

Auch durch **Zinkstaub und Eisessig** kann eine solche Überführung unter Umständen gelingen. Perimidin-carbonester gibt so *Oxymethyl-perimidin*[4]).

Die Reduktion von Estern zu Carbinolen durch Natrium und Alkohol scheint wesentlich hinsichtlich der Ausbeute verbessert zu werden mit der Zunahme des Molekulargewichts oder ungesättigten Charakters des mit der Säure verbundenen Radikals. So liefert der Campholsäureäthylester nur 15% an *Campholcarbinol*, der Isobutylester 22%, des Isoamylester 25%, der β-Naphtolester 64%, der Phenolester 94—96%[5]).

Oxalsäureester kann auch durch **Aluminiumamalgam** zu *Glycolsäureester* reduziert werden[6]).

Säureamide gehen ebenfalls, oft mit leidlich guter Ausbeute, in Alkohole über, wenn man sie in feuchtem Äther durch **Natriumamalgam** bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure reduziert. Aus Benzamid (45 g) entsteht so *Benzylalkohol* (14 g) und eine Spur Benzaldehyd[7]). Die Reduktion tritt nur ein bei aromatischen Amiden, in denen das Carboxyl direkt mit dem Benzolkern verbunden ist, bei allen andern nicht, auch nicht in der Fettreihe.

Reduktion eines Säureamids zum Alkohol. Man löst z. B. o-Toluylsäureamid (1 Teil) in 90 Teilen 15%igen Alkohols, behandelt bei 40° mit 90 Teilen 2½%igen Natriumamalgams und hält mit Schwefelsäure stets sauer. Dann äthert man aus und destilliert mit Wasserdampf den *o-Toluylalkohol* ab. (Ausbeute 40—45%.)

Ebenso liefert Salicylamid *Saligenin* usf.[8]).

Behandelt man dagegen das Säureamid mit **Natrium und absolutem Alkohol** oder **Amylalkohol,** so läßt sich die Reduktion auch in der Fettreihe ausführen. Acetamid liefert so mit Natrium in absolutem Amylalkohol 55% *Äthylamin* usw.[9]). Capronsäureamid liefert mit Natrium und Äthylalkohol *Hexylalkohol*, Phenylacetamid *Phenyläthylalkohol*. Daneben entstehen Amine[10]).

Neuerdings sind durch die katalytischen Reduktionsmethoden Verbesserungen eingeführt worden. Säureamide werden durch **Wasserstoff** bei Gegenwart von **Nickel** bei 230° zu primären Aminen reduziert, Acetamid zu *Äthylamin*, Propionamid zu *Propylamin* neben *Dipropylamin*[11]).

---

[1]) Bouveault und Blanc, C. r. *137*, 328 (1903); Bl. *31*, 1206 (1904).
[2]) Dieselben, C. r. *137*, 328 (1903). [3]) Harries, A. *383*, 167 (1911).
[4]) Sachs, A. *365*, 53 (1909). [5]) Rupe und Läuger, H. c. A. *3*, 272 (1920).
[6]) H. Wislicenus, J. pr. *54*, 60ff. (1896).
[7]) Guareschi, B. *7*, 1462 (1874). [8]) Hutchinson, B. *24*, 175 (1891).
[9]) Guerbet, C. *1899*, II, 623. [10]) Bouveault u. Blanc, C. r. *138*, 148 (1904).
[11]) Sabatier und Mailhe, A. ch. [8], *16*, 70 (1909).

Reduziert man Amidine in saurer Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man *Amine*; aus 5 g salzsaurem Benzamidin wurden erhalten 1,3 g reines *Benzylamin* (38% der Theorie)[1]).

3. Elektrolytische Reduktion von Estern und Säuren.

Säureester gehen bei der Reduktion durch **elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung** in Äther über.

Reduziert man im Kathodenraum 6 g Benzoësäureester, welche, mit 4 g 50%iger Schwefelsäure übergossen, mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt werden, an mit Bleisuperoxyd überzogener Bleikathode[2]) von 20 qcm Fläche bei einer Stromstärke von zwei Ampère und einer Temperatur von 12°, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser ein Öl, das von unverändertem Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali befreit, beim Siedepunkt des *Äthylbenzyläthers* übergeht, und zwar in guter Ausbeute[3]).

$$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2OC_2H_5.$$

Ebensogut lassen sich aber auch die freien Säuren elektrolytisch direkt zu Alkoholen reduzieren, mit einer Ausbeute von 75—85%, ohne erhebliche Nebenprodukte. Auch die gechlorten und gebromten (nicht die jodhaltigen) Säuren, wie die halogenhaltigen Phenolcarbonsäuren gehen leicht in die entsprechenden *Benzylalkohole* über[4]). Als Kathode dienen am besten Bleibleche, die vorher durch elektrolytische Oxydation präpariert werden. Alle Fremdmetalle müssen sorgfältig ferngehalten sein[5]).

Verhältnis der Kathodenoberfläche (qcm) zur Flüssigkeitsmenge (ccm) wie 1 : 1 oder 1 : 2. Der Innenraum der Tonzelle enthält die Anode aus reinem Blei, der äußere Raum die Kathode und die Kathodenflüssigkeit. Lösungsmittel 20—30%ige alkoholische Schwefelsäure. Stromstärke 6—12 Ampère pro 100 qcm Oberfläche, Temperatur 20—30°. 2—3facher Stromverbrauch ist nötig.

Benzoësäure gibt 85% reinen *Benzylalkohol*, o-Toluylsäure alsbald krystallinisch erstarrenden *o-Toluylalkohol*. Die Methoxybenzoësäuren liefern sehr leicht *m-Methoxy-benzylalkohole*, Monochlor-, Monobrom-, Dichlor-, Dibromsalicylsäuren gehen in die entsprechenden halogenierten Alkohole über. Anthranilsäure (5 g) gibt *o-Amidobenzylalkohol* (3,1 g), m-Nitrobenzoësäure *m-Aminobenzylalkohol*, Benzoësäure-phenylester *Benzylphenyläther*[4]). Phenylessigsäure geht zu 33% in Phenyläthylalkohol über[6]).

Bei den Dicarbonsäuren gibt die elektrolytische Reduktion je nach der Stellung der Gruppen verschiedene Resultate. Isophtalsäure liefert normal *m-Xylylendialkohol*, die o- und p-Säure werden aber im Kern hydriert und geben Dihydrosäuren[7]).

Oxalsäure wird am besten elektrolytisch mit sehr guter Ausbeute in *Glycolsäure* umgewandelt, die für Textilzwecke in den Handel gelangt[8]). In

---

[1]) Henle, B. *35*, 3044 (1902). [2]) Tafel, B. *33*, 2216 (1900).
[3]) Tafel und Friedrichs, B. *37*, 3190 (1904).
[4]) Mettler, B. *38*, 1745 (1905), *39*, 2933 (1906), D. R. P. 177490 (1906).
[5]) Vgl. dazu Tafel, B. *33*, 2209 (1900).
[6]) Marie, Marquis und Birckenstock, Bl. [4], *25*, 512 (1919).
[7]) Mettler, B. *39*, 2936 (1906).
[8]) Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 194038, 204787 (1908).

ähnlicher Weise geht Oxanilsäureester in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden in *Phenylglycin* über[1]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COOR \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

4. Reduktion der Nitrile zu Aminen.

Nitrile lassen sich durch Behandeln mit **Zink und Salzsäure** oder **Schwefelsäure** reduzieren. Sind sie schwer löslich, so nimmt man Alkohol als Lösungsmittel, der sich der vollständigeren Umwandlung wegen immer empfiehlt. Unreduziertes Nitril wird mit dem Alkohol abdestilliert und von neuem behandelt. Aus 36 g Cyanäthyl werden 9 g *Propylamin* erhalten, Blausäure liefert *Methylamin*, Butylcyanid *Amylamin*, Benzonitril *Benzylamin*[2]).

Natriumamalgam reduziert Nitrile im allgemeinen nicht, wohl aber metallisches **Natrium** in **alkoholischer Lösung**[3]), und zwar mit besseren Ausbeuten als nach der eben erwähnten Methode von Mendius, nach der manche Nitrile, wie z. B. das α-Methyl-δ-capronitril, überhaupt nicht reduzierbar sind. Hier erfolgt die Umwandlung in das Amin am besten sogar mit **Amylalkohol und Natrium**[4]).

Reduktion eines Nitrils zu einem Amin. Man löst das Nitril in der 12- bis 13fachen Menge absoluten Alkohols und trägt in die siedende Lösung rasch die vierfache theoretische Menge Natrium ein. Dann destilliert man zuerst den Alkohol ab und dann die Base, ev. mit Wasserdampf, die man in vorgelegter Salzsäure auffangen kann. Trimethylencyanid gibt 80% *Pentamethylendiamin*, Äthylencyanid *Tetramethylendiamin*, Benzylcyanid *Phenyläthylamin*, Cyanäthyl *Propylamin*[3]). Die Amine der höheren Reihen sind so ebenfalls gut darstellbar. Octylcyanid gibt *Nonylamin*[5]), Palmitonitril (100 g) *Hexadecylamin* (70 g Chlorhydrat)[6]). Benzylcyanid gibt 30—44% Ausbeute an *Phenyläthylamin*, aber p-Aminobenzylcyanid gibt anomal *p-Toluidin*[7]).

Die Reduktion der Nitrile beim Überleiten ihrer Dämpfe über auf 180 bis 220° erhitztes **Nickel bei Gegenwart von Wasserstoff** führt ebenfalls zu Aminen, aber es entstehen durch Verwickelungen sekundäre und tertiäre Basen daneben[8]). Auch die Verwendung von Metallpaaren, wie **Magnesium-Kupfer** oder **Devardasche Legierung** (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) scheint keinen besonderen Vorteil zu gewähren, denn neben Aminen entstehen auch Aldehyde und kompliziertere Verbindungen[9]). Dagegen scheint die katalytische Reduktion mittels **kolloidalen Palladiums** ein besonders wertvolles Verfahren zu sein. Blausäure soll hiermit glatt in *Methylamin* übergehen[10]). Acetonitril gibt in guter Ausbeute *Äthylamin*[11]), während Benzonitril zu einem Gemisch von wenig Benzaldehyd, Ammoniak, *Mono-* und *Dibenzylamin* führt[12]).

Die Nitrile von Oxysäuren, wie das Mandelsäurenitril, scheinen sich am besten durch **Natriumamalgam** in neutral gehaltener alkoholischer

---

[1]) Kinzlberger, D. R. P. 210693 (1909). [2]) Mendius, A. *121*, 129 (1862).
[3]) Ladenburg, B. *18*, 2957 (1885); *19*, 782 (1886).
[4]) Wohl und Maag, B. *43*, 3286 (1910).
[5]) Freund und Schönfeld, B. *24*, 3355 (1891).
[6]) Krafft und Moye, B. *22*, 811 (1889).
[7]) Johnson und Guest, Am. *43*, 310 (1910); C. *1910*, I, 169.
[8]) Sabatier und Senderens, C. r. *140*, 482 (1905).
[9]) Brunner und Rapin, C. *1908*, II, 676.
[10]) Riedel, D. R. P. 264528 (1913).
[11]) Skita, B. *42*, 1627 (1909); Chininfabriken Zimmer & Co., D. R. P. 279193 (1914). [12]) Paal und Gerum, B. *42*, 1553 (1909).

Lösung reduzieren zu lassen. Man erhält z. B. das *Phenyl-oxäthylamin* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH_2$[1]).

Nitrile heterocyclischer Verbindungen, wie γ-Cyanchinolin, scheinen sich am besten ebenfalls mit Wasserstoff und Palladium zu Aminen reduzieren zu lassen, doch erfolgt der Übergang auch durch **Zinkstaub und Eisessig** oder **Zinn und Salzsäure**[2]).

XII. $COOH \longrightarrow CH_3$.

Die im allgemeinen selten beobachtete Reduktion des Carboxyls zur Methylgruppe ist in der Fettreihe für die Kenntnis hochmolekularer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung gewesen und gelingt durch Reduktion der leicht zugänglichen Säuren mit **Jodwasserstoff und rotem Phosphor.**

Reduktion einer Carbonsäure zum Kohlenwasserstoff. Man gibt 2—4 g der Fettsäure, z. B. Palmitinsäure, in ein Rohr, dazu 3—4 Teile Jodwasserstoffsäure (1,7) und 0,3—0,4 g roten Phosphor, schmilzt zu und erhitzt auf 210—240° 3—5 Stunden. Das Erhitzen wird noch zweimal wiederholt, indem man zwischendurch das Rohr öffnet und den Phosphor ersetzt. Der gebildete Kohlenwasserstoff *Hexadecan* wird im Dampfstrom abgetrieben[3]).

$$C_{15}H_{31} \cdot COOH + 6\,HJ = C_{15}H_{31} \cdot CH_3 + 2\,H_2O + 6\,J.$$

Besser als bei den Säuren ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen bei den Ketonen, die nach dem gleichen Verfahren reduzierbar sind. Vgl. Red. Gr. VIII, 1.

Auch Ketonsäuren sind in Form ihrer Ester direkt zu Kohlenwasserstoffen reduzierbar, was am Beispiel des Acetessigesters und zahlreicher Derivate festgestellt wurde. Diese Umwandlung wird durch **Wasserstoff** im Zustande kathodischer Überspannung an **Bleikathoden** in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure herbeigeführt, wobei die Anwendung hoher Stromdichte sowie ziemlich hohe Temperatur sich als notwendig erwiesen haben. Die Ausbeuten betragen oft über 50% der Theorie. Acetessigester liefert *Butan*, Propyl-, Butyl-, Diäthyl-, Benzyl-acetessigester ebenso *Methylhexan*, *Methylheptan Methyläthylheptan*, *Benzylbutan* usf., doch entsprechen die Kohlenwasserstoffe oft nicht den erwarteten Formeln, sondern sind mit diesen isomer, was auf eine Gruppenwanderung oder ähnliches zurückzuführen ist. So bildet z. B. Äthyl-acetessigester *norm. Hexan*[4]).

Von zweibasischen Säuren ist die Bernsteinsäure reduzierbar. Man erhitzt sie mit Jodwasserstoff (1,9) auf 280° und erhält eine große Menge ganz reiner *Buttersäure*[5]). Terephtalsäure wird durch **Natriumamalgam,** noch leichter durch **Zinkstaub und Salzsäure** in alkoholischer Lösung zu einem gewissen Teil in *p-Toluylsäure* umgewandelt[6]):

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Die hydroaromatischen Säuren werden ebenso wie die höheren Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe übergeführt. Heptanaphten-carbonsäure gibt dabei *Octonaphten* (*Hexahydro-m-xylol*)[7])

---

[1]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 193634 (1908); Wolfheim, B. *47*, 1444 (1914). [2]) Zimmer & Co., D. R. P. 279193 (1914).
[3]) Krafft, B. *15*, 1689, 1711 (1882).
[4]) Tafel und Jürgens, B. *42*, 2548 (1909), *45*, 437 (1912).
[5]) Berthelot, A. *147*, 376 (1868). [6]) Baeyer, A. *245*, 160 (1888).
[7]) Aschan, B. *24*, 2718 (1891).

In der Pyridinreihe gelingt die Reduktion teilweise schon mit **Zink und Essigsäure,** so liefert Picolinsäure damit ziemlich glatt *α-Picolin,* während durch Jodwasserstoff die Reduktion teilweise viel weiter geht[1]).

Dichlor-isonicotinsäure, und somit auch Isonicotinsäure muß aber mit der fünffachen Menge stärkster Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor auf 170—180° erhitzt werden, wobei sie dann hauptsächlich *γ-Picolin* liefert[2]).

XIII. Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen.

1. Addition von Wasserstoff an Acetylen und Derivate. (S. 252.)
2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe. (S. 255.)
3. Hydrierung ungesättigter Alkohole. (S. 260.)
4. Hydrierung ungesättigter Aldehyde. (S. 261.)
5. Hydrierung ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen und bimolekularen Diketonen. (S. 262.)
6. Hydrierung ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren. (S. 266.)
7. Hydrierung der Ringsysteme des Benzols, Naphtalins, Anthracens, Carbazols usw. (S. 272.)
8. Hydrierung von Aminen, Phenolen, Aldehyden und Carbonsäuren der Benzolreihe. (S. 276.)
9. Hydrierung heterocyclischer Verbindungen. (S. 281.)
10. Hydrierung ungesättigter Amine. (S. 286.)

1. Addition von Wasserstoff an Acetylen und seine Derivate.

Bis in die neueste Zeit ist es als eine lohnende Aufgabe erschienen, das technisch leicht zugängliche Acetylen in das weniger gefährliche *Äthylen* oder *Äthan* umzuwandeln. Die ersten eingehenderen Versuche hierüber stammen von v. Wilde[3]), der fand, daß die Addition von Wasserstoff an Acetylen am besten bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen verläuft, z. B. **Platinschwarz,** das schon bei niederer Temperatur wirkt, wobei die Reduktion bis zum *Äthan* geht. Auch durch den **elektrischen Strom** kann an Kathoden aus **platiniertem Platin** Acetylen zu Äthylen und Äthan reduziert werden[4]). Noch vorteilhafter erscheint das Verfahren von Sabatier und Senderens[5]), wonach beim Überleiten von Acetylen und **Wasserstoff** über feinverteiltes **Nickel** schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten bei 150° *Äthylen* und *Äthan* entsteht, neben petroleumähnlichen Kohlenwasserstoffen. Andere Metalle wie **Kobalt, Kupfer** oder **Eisen** wirken viel weniger gut.

---

[1]) Seifferth, J. pr. *34*, 241 (1886).
[2]) A. W. Hofmann und Behrmann, B. *17*, 2698 (1884).
[3]) v. Wilde, B. *7*, 353 (1874). [4]) Billitzer, M. *23*, 199 (1902).
[5]) Sabatier und Senderens, C. r. *128*, 1173 (1899); *130*, 1559, 1628 (1900).

Um möglichst nur *Äthylen* aus Acetylen zu gewinnen, verwendet man Metalle der Platingruppe in Mischung mit unedlen Metallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer u. a., wobei Temperatursteigerungen und Nebenreaktionen vermieden werden[1]). Quantitativ geht Acetylen in Äthylen über durch Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von **Chromosalzen** oder **Chromchlorid, Zink und Säure**[2]).

Durch **kolloidales Palladium** und **Wasserstoff** wird Acetylen größtenteils zu *Äthylen* reduziert, unter bestimmten Bedingungen auch zu *Äthan*[3]), während **kolloidales Platin** sich weniger wirksam zeigte[4]). Genaueres über die zuletzt genannten Katalysatoren vgl. Red. XIII, 6.

Natriumammonium, ebenso Kalium-, Lithium- und Calciumammonium reduzieren darüber geleitetes Acetylen nur bis zum *Äthylen*, schon bei niedriger Temperatur[5]):

$$3\,C_2H_2 + 2\,NH_3Na = C_2Na_2 \cdot C_2H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4$$

Einfache aliphatische Acetylenderivate werden durch **Eisessig** und **Zinkstaub** zu gesättigten Verbindungen reduziert, Acetylendicarbonsäure $COOH \cdot C \vdots C \cdot COOH$ zu *Bernsteinsäure* $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$[6]).

Die einfachen aromatischen Acetylene, wie Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots CH$ oder Tolan $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$, die gegen Natriumamalgam beständig sind, gehen durch dasselbe Mittel beim Kochen leicht in *Styrole* über; der letztere Kohlenwasserstoff liefert gewöhnliches *festes Stilben* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (vgl. u.). Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ gibt bei mehrstündigem Kochen reine *Zimtsäure*[6]).

Durch **Natrium und Alkohol** soll die Tetrolsäure $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ nach Holleman und Aronstein[6]) zu *Crotonsäure* $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ reduziert, nach Fittig[7]) dagegen nicht verändert werden, doch haben Moureu und Delange[8]) die Propiolsäure $CH \vdots C \cdot COOH$ und die homologen Säuren, z. B. $(CH_3)_3\,C \cdot C \vdots C \cdot COOH$ auf diesem Wege zu gesättigten Fettsäuren reduziert. Carbinole, wie z. B. $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CH_3$, sind mit Natrium und Alkohol ebenfalls reduzierbar[9]).

Die Acetylenalkohole des Typus $R(R_1)C(OH) \cdot C \vdots CH$, die für die Synthese des künstlichen Kautschuks in Frage kommen, lassen sich leicht mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel in *Äthylenalkohole* $R(R^1) \cdot C(OH) \cdot CH : CH_2$ verwandeln, ohne daß der gesättigte Alkohol auftritt. Die Umwandlung gelingt entweder in ätherischer Lösung durch **metallisches Natrium** (80%) oder durch Zinkstaub und Essigsäure (60%), was mehrere Tage dauert, oder durch **verkupferten Zinkstaub** in Wasser am Rückflußkühler in 20 Stunden (quantitativ) oder durch kolloidales Palladium, oder Palladiummohr oder Platin (70—75%) und Wasserstoff[10]).

Auch nach dem Verfahren von Sabatier lassen sich Alkoholabkömmlinge von Acetylenen reduzieren, und zwar zu gesättigten Verbindungen. So

[1]) W. Karo, D. R. P. 253160 (1912). [2]) Traube, D. R. P. 295976 (1917).
[3]) Paal und Hohenegger, B. *48*, 275 (1915).
[4]) Paal und Schwartz, B. *48*, 914, 1902 (1915).
[5]) Moissan, C. r. *127*, 911 (1898); C. *1899*, I, 174.
[6]) Hollemann und Aronstein, B. *21*, 2833 (1888); *22*, 1181 (1889).
[7]) Fittig, A. *268*, 98 (1892).
[8]) Moureu und Delange, C. r. *132*, 989 (1901); *136*, 554 (1903).
[9]) Klages, B. *39*, 2587 (1906).
[10]) Bayer & Co., D. R. P. 288271 (1915).

gehen die Äther von Acetylenglycolen in die Äther der *Tetramethylenglycole* über[1]):

$$CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OCH_3 \rightarrow CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$$

Die Reduktion der aromatischen Acetylene kann sehr gut durch **verkupferten Zinkstaub** bewirkt werden. Phenylacetylen liefert so neben *Styrol* $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ noch etwas *Diphenylbutadiën.*

$$2\,C_6H_5 \cdot C \vdots CH + H_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5.$$

Tolan geht mit demselben Reduktionsmittel in *flüssiges Isostilben* über[2]).

Darstellung von verkupfertem Zinkstaub. *40 ccm einer 20%igen Kupfersulfatlösung werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und 10 g Zinkstaub auf einmal unter Umschwenken hinzugegeben. Nach wiederholtem Dekantieren wird das Produkt scharf abgesogen und direkt verwandt*[3]).

Das gleiche *Isostilben* entsteht auch neben wenig *Stilben* aus Tolan bei der Reduktion durch **Wasserstoff und kolloidales Palladium**; ebenso bildet Phenylacetylen *Styrol* und schließlich fast quantitativ *Äthylbenzol*, analog Diphenyl-diacetylen *Diphenyl-butan.* Tolan wird übrigens durch **Natrium und Methylalkohol** zu Stilben, bei Verwendung von Äthylalkohol zu *Dibenzyl* reduziert[4]).

Mit Hilfe der Platin- oder Palladiumkatalyse läßt sich anscheinend jedes beliebige Reduktionsprodukt festhalten. Durch **kollodiales Palladium** wird die Phenylpropiolsäure zunächst glatt in die labile Form der *Zimtsäure* (Allo- oder Isozimtsäure) übergeführt, wobei nur Spuren von Zimtsäure gebildet werden. Erst durch überschüssigen Wasserstoff wird *Hydrozimtsäure* gebildet[5]).

In ähnlicher Weise wird eine aliphatische Acetylenverbindung, die Octadiinsäure, $COOH \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot COOH$, tagelang bei Gegenwart von **Platinschwarz** mit Wasserstoff behandelt, quantitativ zu *Korksäure* $COOH \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$ reduziert[6]) und die olefinischen Säuren Malein-, Fumar-, Zimt- und Erucasäure quantitativ zu *Bernsteinsäure, Phenylpropionsäure* und *Behensäure*[7]).

Über die Reduktion zweier Acetylenbindungen ist folgendes bekannt: In Δ^1-Stellung zu zwei Phenylen werden konjugierte Acetylenbindungen durch lange dauernde Einwirkung von verkupfertem Zink in Alkohol bis zu einem System *konjugierter Äthylenbindungen* reduziert, bei kurz dauernder Einwirkung entsteht ein System mit einer Äthylen- und einer Acetylenbindung[8]). Durch **Natriumamalgam** wird die Diacetylen-dicarbonsäure I bei guter Kühlung zu *Hydromuconsäure* II, in der Hitze zu *Adipinsäure* III reduziert[9]):

$$\text{I. } COOH \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot COOH \rightarrow \text{II. } COOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{III } COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH.$$

---

[1]) Gauthier, A. ch. [8], *16*, 289 (1909). [2]) Straus, A. *342*, 260ff. (1905).
[3]) Straus, A. *342*, 238 (Anm. 107) (1905).
[4]) Kelber und Schwarz, B. *45*, 1946 (1912).
[5]) Paal und Hartmann, B. *42*, 3930 (1909); vgl. auch Wohl und Mylo, B. *45*, 340 (1912). [6]) Lespiau und Vavon, C. r. *148*, 1331 (1909).
[7]) Vavon, C. r. *149*, 997 (1909).
[8]) Straus, A. *342*, 201, 238, 249 (1905).
[9]) Baeyer, B. *18*, 680 (1885).

2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe.

Olefinische Fettkohlenwasserstoffe werden durch Wasserstoff nicht leicht und erst bei höherer Temperatur reduziert; leichter bei Gegenwart von **Platinschwarz als Kontaktsubstauz** bei etwa 100°[1]). Besser noch gelingt die Reduktion durch 6—8stündiges Erhitzen mit konzentrierter **Jodwasserstoffsäure** (1,7) und **rotem Phosphor** auf 220—240°. So ist z. B. Decylen $C_{10}H_{20}$ in *Normaldecan* $C_{10}H_{22}$ überführbar[2]). Natrium und Alkohol ist auf eine einzelne olefinische Doppelbindung ohne Wirkung, so wird z. B. Hexadecylen nicht verändert[3]).

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens sind dagegen fast alle Substanzen mit Doppelbindungen in gesättigte überführbar, wenn man ihre Dämpfe mit trocknem, überschüssigen Wasserstoff gemischt über frisch bei 270—300° reduziertes, fein verteiltes **Nickel** leitet, wovon oft nur wenige Gramme genügen. Die Umsetzungstemperatur muß der Natur der verschiedenen Verbindungen angepaßt sein und übersteigt am besten gewöhnlich nicht 250°; meist ist niedrigere Temperatur günstiger. Bezüglich der Beschreibung des dazu nötigen Apparats siehe Mailhe[4]) und E. Fischer[5]). Außer dem Nickel sind besonders metallisches **Kupfer und Platin** anwendbar, bei ersterem liegt die Reaktionstemperatur stets höher. und es treten daher eher sekundäre Reaktionen ein. Äthylen, mit Wasserstoff gemischt, über auf 150° erhitztes Nickel geleitet, ergibt reines *Äthan*, wenn man das Gasgemisch nachher durch Waschflaschen mit Brom und Kalilauge gehen läßt. Oberhalb 300° entsteht wesentlich Methan und Kohle. Ebenso gibt Propylen unterhalb 160° glatt *Propan*, Trimethyläthylen *Methylbutan*, β-Hexen normales *Hexan*, Caprylen *Octan* usw. Oberhalb 200° erfolgt Sprengung der Kette.

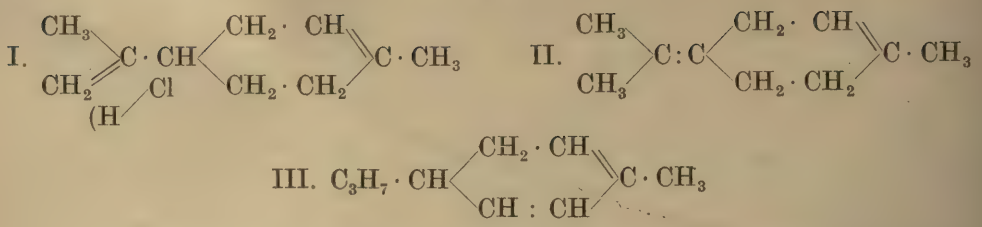
Platinschwarz wirkt fast genau wie Nickel, Kupfer reduziert z. B. Propylen erst bei 260° und Caprylen bei 215° langsam und unvollständig zu *Propan* bzw. *Octan*, dagegen wird Trimethyläthylen und β-Hexen nicht reduziert; es scheinen also hierbei nur α-Äthylenkohlenwasserstoffe reduziert zu werden[6]).

Für die technische Darstellung von *Äthan* aus Äthylen wird wohl ausschließlich nur Nickel verwandt, wobei die vollständige Umwandlung durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck herbeigeführt wird[7]).

Die Terpenkohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung sind durch Natrium und Alkohol nicht reduzierbar, ebenso wenn mehrere nicht konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind; daher bleiben Limonen (I) oder Terpinolen (II) intakt dabei. α-Phellandren wird durch Natrium und Äthylalkohol nicht, wohl aber durch **Natrium und Amylalkohol** zu *Dihydrophellandren* $C_{10}H_{18}$ reduziert. Danach besitzt es zwei konjugierte Doppelbindungen, was durch die Synthese des α-Phellandrens (III) durch Wallach[8]) bewiesen ist.

---

[1]) v. Wilde, B. *7*, 353 (1874). [2]) Krafft, B. *16*, 1718 (1883).
[3]) Klages, B. *36*, 3586 Anm. 2 (1903). [4]) Mailhe, Ch. Z. *1907*, 1083.
[5]) E. Fischer, Organ. Präparate *1920*, 45.
[6]) Sabatier, und Senderens, C. r. *124*, 1358 (1897); *130*, 1761 (1900); *131*, 40 (1900); *134*, 1127 (1902).
[7]) Electrochem. Werke in Berlin, D. R. P. 265171 (1913).
[8]) Wallach, A. *359*, 283 (1908).

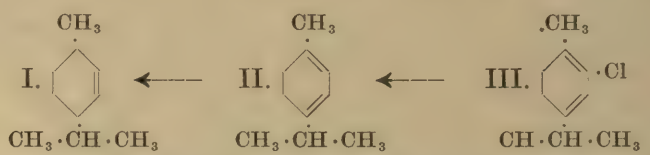


Um Substanzen wie Limonen u. a. zu reduzieren, lagert man zuerst Salzsäure an (s. o.) und reduziert dann die Mono- oder Dihydrochloride mit **Natrium und Alkohol.**

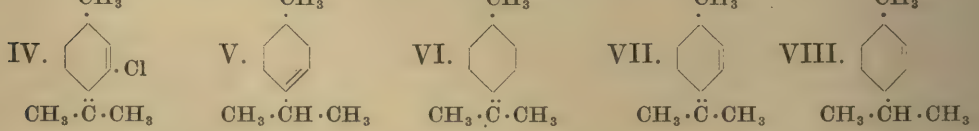
Reduktion von Limonen zu Dihydrolimonen. Man lagert an Limonen ein Mol. Salzsäure (s. Formel) an und reduziert dies Hydrochlorid durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Natrium unter Eiskühlung, wobei man die Dihydroverbindung quantitativ erhält. In der Siedehitze wird Salzsäure abgespalten. Diese ganz allgemeine Methode ist bei ungesättigten Säuren in etwas anderer Form vielfach angewandt worden (s. u.). Ebenso läßt sich *Dihydrotanaceten* und Tetrahydrosantalen darstellen[1]).

Bei beständigeren Verbindungen kann der Ersatz auch durch Natrium und Alkohol in der Siedehitze erfolgen, so z. B. beim Sabinenmonohydrochlorid, das dabei in *Dihydroterpinen* übergeht[2]).

Terpenkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen werden, wie beim Phellandren eben erwähnt, öfter durch wiederholte Behandlung mit **Natrium und Amylalkohol** reduzierbar, wobei einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. So geht Carvenen (II) in Δ^2-Tetrahydro-cymol (I) über[3]):

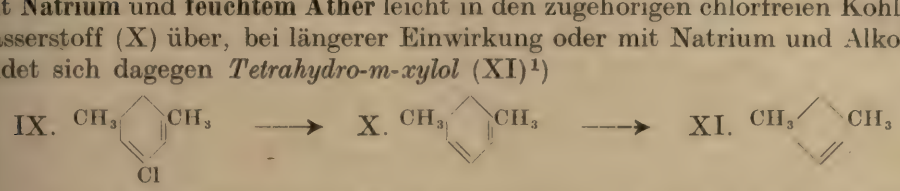


Ebenso liefert Menthatrien ein Dihydroderivat[4]). Die an den konjugierten Doppelbindungen halogenierten Diëne werden dagegen, obwohl sie in manchen Fällen ganz intakt bleiben und wie das Chlorcarvenen III, nur enthalogeniert werden[5]), in anderen Fällen doch auch reduziert und zwar schon durch **Natrium und Äthylalkohol,** doch sind die entstehenden Produkte nicht immer der Thieleschen Regel gemäß konstituiert, sondern es kann die Wasserstoffaddition auch unsymmetrisch erfolgen. So liefert Chlorisoterpinolen (IV) neben *Δ^3-Menthen* (V) auch *$\Delta^{1(8)}$-Menthen* (VI), ferner wahrscheinlich *Isoterpinolen* (VII) und vielleicht *Δ^2-Menthen* (VIII)[6]).



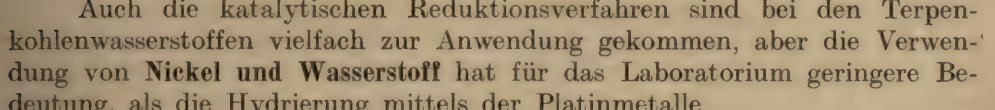
[1]) Semmler, B. *36*, 1033 (1903); *43*, 445 (1910).
[2]) Semmler, B. *40*, 2959 (1907). [3]) Semmler, B. *42*, 526 (1909).
[4]) Rupe und Liechtenhan, B. *39*, 1121 (1906); vgl. auch Rupe und Emmerich, B. *41*, 1753 (1908) und Rupe und Kerkovius, B. *44*, 2702 (1911).
[5]) Semmler, B. *41*, 4474 (1908). [6]) v. Auwers, B. *42*, 4895 (1909).

Das 5-Chlor-$\Delta^{3,5}$-dihydro-m-Xylol (IX) geht schon beim Behandeln mit **Natrium** und **feuchtem Äther** leicht in den zugehörigen chlorfreien Kohlenwasserstoff (X) über, bei längerer Einwirkung oder mit Natrium und Alkohol bildet sich dagegen *Tetrahydro-m-xylol* (XI)[1])



Auch die katalytischen Reduktionsverfahren sind bei den Terpenkohlenwasserstoffen vielfach zur Anwendung gekommen, aber die Verwendung von **Nickel und Wasserstoff** hat für das Laboratorium geringere Bedeutung, als die Hydrierung mittels der Platinmetalle.

Von den Terpenen werden Limonen (Formel s. o.) bei 185—200° und Menthen (I) bei 170—180° durch Nickel reduziert zu *Methylisopropylcyclohexan* (II),



Kupfer dagegen liefert bei 200° aus Limonen nur *Dihydro-limonen*, es wird also auch hier nur die α-Äthylenbindung aufgehoben. Auch andere Terpene unterliegen derselben Reduktion durch das Nickel, wie Silvestren, Terpinen usw.[2]).

Auch **Kupferoxyd** ist als Katalysator verwendbar, wenn Wasserstoff unter hohem Druck zur Einwirkung kommt. So gibt Limonen bei 280—320° und unter Druck von 110—120 Atm. schließlich *Menthan*, ebenso Pinen, wobei intermediär Dipenten entsteht. Mit **Nickeloxyd** erhält man schon bei niederer Temperatur *Menthan*[3]).

Für die Lösung von Konstitutionsfragen hat das **Platin** (vgl. XIII, 6) als katalytisches Agens eine besondere Bedeutung, da sich mit großer Leichtigkeit die Zahl der Doppelbindungen feststellen läßt, indem man das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs abliest. Die Unterscheidung zwischen monocyclischen und bi- oder tricyclischen Systemen bereitet so keine Schwierigkeiten mehr.

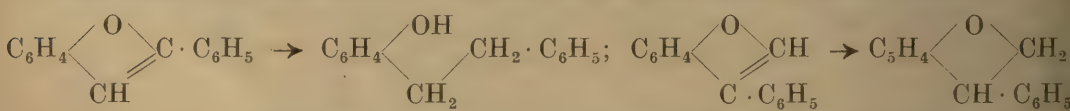
Selbst empfindliche Kohlenwasserstoffe lassen sich bei Gegenwart von **Platinmohr durch Wasserstoff** bei niederer Temperatur glatt reduzieren. Cycloocten geht so vollständig in *Cyclooctan* über, ebenso Cyclo-octatriën und Cyclo-octa-tetraën[4]). Aus Limonen $C_{10}H_{16}$ entsteht zuerst $C_{10}H_{18}$, das noch optisch aktiv ist, und daraus der inaktive Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, *Menthan*[5]), auch Pinen und Camphen sind so reduzierbar[6]), ferner Thujen und Sabinen, die *Thujan* liefern[7]).

Auch **kolloidales Platin** und **Palladium** können verwendet werden, Äthylen wird so in theoretischer Menge in *Äthan* umgewandelt[8]). Über Darstellung von Platinmohr s. Gr. XIII, 3, von kolloidalem Palladium und Platin XIII, 6.

[1]) v. Auwers und Peters, B. *43*, 3112 (1910).
[2]) Sabatier und Senderens, C. r. *132*, 1254 (1901).
[3]) Ipatiew, B. *42*, 2089 (1909); *43*, 3546 (1910).
[4]) Willstätter und Waser, B. *43*, 1181 (1910); *44*, 3423 (1911).
[5]) Vavon, C. r. *152*, 1675 (1911). [6]) Vavon, C. r. *149*, 997 (1909).
[7]) Tschugajew und Fomin, C. r. *151*, 1058 (1910).
[8]) Paal und Hartmann, B. *42*, 2239 (1909); Paal und Schwarz, B. *48*, 994 (1915).

Olefinische Derivate der Benzolreihe, die je nach Lage der Doppelbindung zum Benzolkern als Δ^1, $\Delta^2 \cdots$ Styrole bezeichnet werden können, sind, wenn sie der Formel $Ar \cdot CH : CH_2$, $Ar \cdot CR : CH_2$ oder $Ar \cdot CR : CHR$ entsprechen, durch **Natrium** und **Alkohol** zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzierbar. Behandelt man z. B. 5 g des Dimethylstyrols $C_6H_5 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CH_3$ mit 5 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol, so erhält man glatt *sek.-Butylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ [1]). R kann in obigen Formeln auch ein aromatisches Radikal sein, *gem*-Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2 : C : CH_2$ wie Stilben $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ sind leicht nach derselben Methode reduzierbar [2]). Die Reduktion findet hier auch zuweilen schon durch **Natriumamalgam** statt. Der rote Kohlenwasserstoff Di-biphenylen-äthylen wird in siedender alkoholischer Lösung dadurch zu *Di-biphenylen-äthan* reduziert [3]), und das analoge Biphenylen-diphenyläthylen ebenso in heißer amylalkoholischer Lösung zum zugehörigen Äthan [4]):

Nicht reduzierbar sind meist die Styrole der Formel $C_6H_5 \cdot CH : CR_2$, z. B. $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : C(CH_3)_2$, wie ferner die Styrole der Mesitylenreihe (mit Ausnahme des Vinylmesitylens), auch nicht durch Natrium und Amylalkohol, wohl aber durch **Jodwasserstoff** (127°) **und Phosphor** bei 200° [5]). Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das 1-Phenylcumaron, das, obwohl ein Styrol der ersten Form, leicht durch Natrium und Alkohol reduziert wird zum *o-Oxydibenzyl*, also unter Ringspaltung, während das isomere 2-Phenylcumaron nur zum 2-Phenylcumaran reduziert wird [6]).



Zu den Δ^1-Styrolen sind auch die in der Natur vorkommenden, die Propenylgruppe enthaltenden Phenoläther, wie Anethol und Asaron, zu rechnen, sowie die durch Umlagerung aus den natürlichen Allylverbindungen Eugenol, Apiol und Safrol hervorgehenden Isomeren Isoeugenol, Isoapiol und Isosafrol. Alle diese sind durch Natrium und Alkohol leicht in gesättigte Phenoläther überführbar, während die die Allylgruppe noch enthaltenden Δ^2-Styrole so nicht reduzierbar sind, so daß man hierdurch die Propenyl- von der Allylgruppe unterscheiden kann. Es ist also z. B. reduzierbar [7])

Durch die katalytische Hydrierung mit **Platinschwarz und Wasserstoff** lassen sich aber beide Isomeren, wie zu erwarten, in gleicher Weise reduzieren.

---

[1]) Klages, B. *35*, 2633 (1902). [2]) Klages, B. *35*, 2646 (1902).
[3]) van Dorp und de la Harpe, B. *8*, 1049 (1875).
[4]) V. Kaufmann, B. *29*, 75 (1896). [5]) Klages, B. *37*, 924, 1721 (1904).
[6]) R. Stoermer, B. *36*, 3982 (1903).
[7]) Ciamician und Silber, B. *23*, 1162, 2285 (1890); vgl. Klages, B. *32*, 1436 (1899).

Safrol und Isosafrol liefern *Dihydrosafrol*, Eugenol und Isoeugenol *Dihydroeugenol* (*Propylguajacol*)[1]).

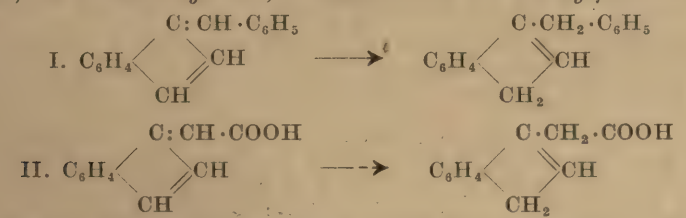
Treten in Phenoläther die Gruppen — CR : CHR oder — CH : CR_2 ein, so verlieren sie ebenfalls die Reduzierbarkeit durch Natrium und Alkohol. Ungesättigte freie Phenole scheinen ebenfalls auf diesem Wege nicht reduzierbar zu sein; o-Oxy-diphenyläthylen $(OH) \cdot C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup C : CH_2$ mußte erst methyliert werden, ehe es der Reduktion zum *o-Methoxy-diphenyläthan* zugänglich war[2]). In gewissen Fällen gelingt indes die Reduktion der freien Phenole; so läßt sich das Styrol $CH_3 \cdot C_6H_3 \diagdown \atop C(CH_3) : CH_2 \diagup OH$ durch Natrium und Alkohol zu einem *Oxy-m-cymol* reduzieren[3]).

Sind in der Molekel konjugierte Doppelbindungen vorhanden, so treten, auch bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, der Regel gemäß zwei Wasserstoffatome an die Enden in 1 und 4, so daß aus $\Delta^{1\cdot3}$-Styrolenen Δ^2-*Styrole* werden. Phenylbutadiën geht über in Δ^2-*Phenylbuten*

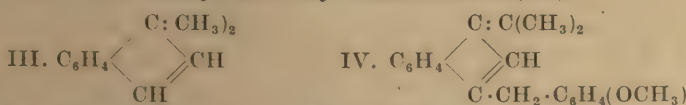
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3,$$

Phenylpentadiën liefert Δ^2-*Phenylpenten*. Diese so gewonnenen Δ^2-Styrole sind ebenfalls nicht reduzierbar wie die natürlichen. Erhitzt man sie aber in bekannter Weise mit alkoholischem Kali auf 160—180°, so lagern sie sich wie die natürlichen Allylkörper in Δ^1-Styrole um, die nun sofort zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzierbar sind[4]).

Konjugierte Doppelbindungen sind auch unter Umständen sehr leicht durch **Aluminiumamalgam**[5]) in feuchtem Äther reduzierbar. Dies Verhalten ist z. B. beobachtet worden bei Fulvenen, nämlich dann, wenn die außerhalb des Cyclopentadiënringes liegende Doppelbindung noch Phenyl oder Carboxyl trägt. So werden z. B. reduziert Benzylideninden (I) zu *Benzylinden*, Benzofulvencarbonsäure (II) zu *Indenessigsäure*, Benzalfluoren zu *Benzylfluoren* u. a. m.[6]).



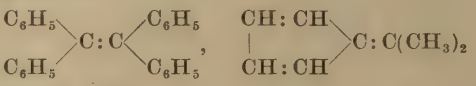
Entsprechen die Fulvene dagegen nicht den angeführten Bedingungen, so werden sie durch Aluminiumamalgam nicht angegriffen, z. B. Dimethyl-*benzofulven* (III) oder Anisyl-dimethyl-benzofulven (IV),



doch gelingt hier die Reduktion leicht mit Natrium und Alkohol[7]).

[1]) Fournier, Bl. [4], 7, 23 (1910). [2]) Stoermer u. Kippe, B. *36*, 4008 (1903).
[3]) Fries, A. *372*, 228 (1910). [4]) Klages, B. *37*, 2301 (1904); *40*, 1708 (1907).
[5]) Über die notwendige Beschaffenheit des Aluminiumamalgams vgl. Thiele und Merck, A. *415*, 265 Anm. 2.
[6]) Thiele, A. *347*, 249, 275, 290 (1906); W. Bernthsen, A. *415*, 274 (1918); Wüest, A. *415*, 292 (1918). [7]) Thiele und Merck, A. *415*, 257 (1918).

Diese Reduktionen widersprechen der Regel von H. Wislicenus[1]), wonach aliphatische Doppelbindungen durch Aluminiumamalgam nicht angegriffen werden; hier scheint die Reduktion durch die Anhäufung von Doppelbindungen und die Anwesenheit des Cyclopentadiënringes zustande zu komemn. Nicht reduziert werden Tetraphenyläthylen, Dimethylfulven,



Anthracen, Diphenylbutadiën usw.

Bei der Hydrierung von Benzolderivaten mit olefinischen Eigenschaften mittels **Platin und Wasserstoff** erfolgt zuerst die Sättigung der olefinischen Bindung und dann erst wesentlich langsamer die Hydrierung des aromatischen Kerns, so z. B. beim Dihydro-naphtalin zum *Tetrahydro-naphtalin* und beim Styrol zum *Äthylbenzol*[2]).

3. Hydrierung ungesättigter Alkohole.

Ungesättigte Alkohole sind nach den älteren Methoden ungemein schwer zu gesättigten Verbindungen zu reduzieren. Allylalkohol widersteht der Reduktion durch Natriumamalgam sowie durch Zink und Salzsäure. Zink und Schwefelsäure liefert eine geringe Menge *Propylalkohol*[3]). Die Reduktion gelingt dagegen mit einer Ausbeute von 15%, wenn man in konzentriert alkalischer Lösung unter beständiger Kühlung **metallisches Aluminium** in Form von Spänen einwirken läßt[4]). Auch nach der Methode von Sabatier und Senderens gelingt sie, beim Überleiten der mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über Nickel bei 130—170°, oder über Kupfer oberhalb 180°, wobei direkt *Propylalkohol* entsteht[5]).

Bei schwer flüchtigen Alkoholen führt die katalytische Reduktionsmethode glatt zum Ziele. Man leitet in eine ätherische Lösung der betreffenden Verbindung **bei Gegenwart von Platinschwarz Wasserstoff** ein. Der nach bekannten Methoden nicht reduzierbare Alkohol Phytol $C_{20}H_{40}O$ kann hierdurch in *Dihydrophytol* $C_{20}H_{42}O$ übergeführt werden, wobei daneben noch der Kohlenwasserstoff *Phytan* entsteht. Der Oleinalkohol $C_{18}H_{36}O$ (Gewinnung aus Ölsäure s. Red. Gr. XI, 2) läßt sich auf dieselbe Art quantitativ zum *Octadecylalkohol* $C_{18}H_{38}O$ reduzieren, ebenso der Erucylalkohol $C_{21}H_{41} \cdot CH_2OH$ zum *Docosylalkohol* $C_{21}H_{43} \cdot CH_2OH$. Geraniol wird erst nach mehrtägigem Einleiten von Wasserstoff zum Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (40%) neben dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ (60%) reduziert. Das nach den üblichen Methoden nicht reduzierbare Cholesterin $C_{27}H_{46}O$ wird nach diesem Verfahren in zwei Tagen zum *Dihydro-cholesterin* $C_{27}H_{48}O$[6]) hydriert, wenn man ein Drittel des Gewichts an Platinmohr der ätherischen Lösung hinzufügt[7]).

Darstellung von Platinmohr[8]). *80 ccm einer etwas HCl-haltigen Lösung von Platinchlorid aus 20 g Platin werden mit 150 ccm 33%igem Formaldehyd vermischt und*

[1]) H. Wislicenus, J. pr. *54*, 65 (1896).
[2]) Willstätter u. King, B. *46*, 527 (1913). [3]) Linnemann, B. *7*, 856 (1874).
[4]) Speranski, C. *1899*, II 181. [5]) Sabatier, C. r. *144*, 879 (1907).
[6]) Identisch mit dem β-Cholestanol von Diels und Abderhalden, B. *39*, 884 und 1371 (1906).
[7]) Willstätter und Mayer, B. *41*, 1475, 2199 (1908); bezgl. der Reduktion von Geraniol vgl. auch Ipatiew, B. *45*, 3223 (1912).
[8]) Loew, B. *23*, 289 (1890); Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 122 (1921).

nach Abkühlen auf —10° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 420 g 50%iger Kalilauge (nicht Natronlauge) versetzt und zwar so langsam, daß die Temperatur nie über 4—6° steigt. Darauf erwärmt man die Flüssigkeit unter weiterem Rühren ½ Stunde auf 55—60°. Das klar abgesetzte Platin wird dann in einem hohen Cylinder bis zum Verschwinden der alkalischen und der Chlor-Reaktion ausgewaschen, abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator während 10 Stunden mit einer starken Hochvakuumpumpe entgast. Das annähernd entsauerstoffte Präparat absorbiert sehr leicht wieder Sauerstoff und verwandelt sich dadurch in aktiven Sauerstoff enthaltenden, wirksamen Platinmohr, der beliebig haltbar ist. Vgl. hierzu XIII, 7 u. 8. Das ausgewaschene Präparat kann auch unter destilliertem Wasser aufbewahrt werden; vor dem Gebrauch wird der Katalysator dann mit dem zur Hydrierung nötigen Lösungsmittel ausgewaschen)[1].

Die Reduktion olefinischer Terpenalkohole, -aldehyde und -säuren verläuft oft nur glatt und quantitativ, wenn die metallischen Katalysatoren frei von Mineralsäuren verwendet werden, am besten niedergeschlagen auf Katalysatorträger wie Magnesium, Nickel, Kobalt, oder in Form ihrer Hydroxydule, $Pd(OH)_2$ und $Pt(OH)_2$, niedergeschlagen auf gefälltes Calciumcarbonat, Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat. Hierbei können entweder eine oder zwei Doppelbindungen gelöst werden, je nach der Menge des verwendeten Wasserstoffs, ohne daß dabei Umlagerungen eintreten oder die empfindlichen Alkohol- bzw. Aldehydgruppen irgendwie angegriffen werden.

Man verwendet auf 1000 T. der frisch destillierten Terpenkörper 1 Teil, oder wenn es sehr rasch gehen soll, 2 Teile Palladium, bzw. 2 oder 4 Teile Platin in Gestalt der obigen Form, niedergeschlagen auf den Katalysatorträger, und arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, noch etwas rascher im Autoklaven mit Rührwerk und unter Druck mit der berechneten Menge Wasserstoff.

Aus Geraniol erhält man *Di-* oder *Tetrahydro-geraniol*, aus Citral *Di-* oder *Tetrahydro-citral*, aus Geraniumsäure *Di-* oder *Tetrahydro-geraniumsäure*[2]).

4. Hydrierung ungesättigter Aldehyde.

Für die Reduktion ungesättigter Aldehyde zu gesättigten sind erst neuerdings brauchbare Methoden bekannt geworden. Wenn sich die Doppelbindung an einer durch **Natrium und Alkohol** angreifbaren Stelle befindet (vgl. oben S. 258 unter 2), so empfiehlt es sich, den Aldehyd nach vorhergegangener Acetalisierung damit zu reduzieren. Auf diese Weise läßt sich Zimtaldehyd-dimethylacetal $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2$ leicht in die Hydroverbindung überführen, die durch Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure zum gesättigten *Hydrozimtaldehyd* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ verseift wird[3]). In anderen Fällen dürfte das für die ungesättigten Alkohole (s. o. 3) angegebene Verfahren, ebenfalls nach vorheriger Acetalisierung, anwendbar sein.

Die Reduktion scheint ohne eine solche auch ausführbar zu sein, wenigstens haben Lieben und Zeisel[4]) das Methyläthylacrolein $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$ (25 g) bei vierwöchigem Stehen mit 65 g **Eisenfeile** und 320 g **Essigsäure** (von 60%) in der Kälte zum *Methyl-propyl-acetaldehyd* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ reduzieren können. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, destilliert, das Destillat nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalk rektifiziert und der Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt.

Für die Reduktion ungesättigter Aldehyde eignet sich besonders die katalytische Hydrierung mittels der Platinmetalle. Crotonaldehyd (60 g)

[1]) Houben und Pfau, B. *49*, 2295 (1916). [2]) Paal, D. R. P. 298193 (1917).
[3]) E. Fischer u. Hoffa, B. *31*, 1991 (1898). [4]) Lieben u. Zeisel, M. *4*, 23 (1883).

in ätherischer Lösung mit **Platinmohr und Wasserstoff** geschüttelt, liefert *n-Butylaldehyd* (32 g) neben *n-Butylalkohol* (13 g)[1]. Genau die gleiche Umwandlung erfolgt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 125° (nach Sabatier), wobei 48% des Aldehyds und 20% Alkohol gewonnen werden[2]). Acrolein bildet ebenso bei 160° recht glatt Propionaldehyd[3]).

Vertrefflich eignet sich auch **kolloidales Palladium** oder **Platin und Wasserstoff.** Acrolein liefert 70% *Propionaldehyd*[4]). Methyl-äthyl-acrolein, mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff unter Überdruck von 1 Atm. geschüttelt, ergab 9 Tl. *Methyl-propyl-acetaldehyd* neben 1 Tl. *Methyl-äthyl-allylalkohol*

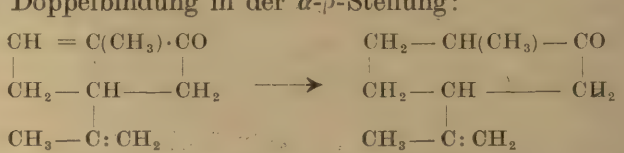
$$2\,CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO \rightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2OH.$$

Ob die Reduktion bei Gegenwart von **Platin** durch Wasserstoff nur bis zum gesättigten Aldehyd oder bis zum gesättigten Alkohol weitergeht, hängt anscheinend von der Platinkonzentration ab. 5 g Zimtaldehyd gaben in 100 ccm Essigsäure gelöst, mit kolloidalem Platin und Wasserstoff geschüttelt, quantitativ *Hydrozimtaldehyd*, während die gleiche Menge, in nur 50 ccm Essigsäure unter denselben Bedingungen quantitativ *Hydrozimtalkohol* bildete[5]).

5. Hydrierung ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen und bimolekularen Diketonen.

Für die Reduktion der ungesättigten Ketone kommen im allgemeinen nur schwache oder katalytische Reduktionsmittel in Frage, wenn die Carbonylgruppe nicht angegriffen werden soll. (Vgl. Red. Gr. VI, 5, S. 212.)

Behandelt man Benzalacetophenon $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ mit **Zinkstaub und Eisessig,** so geht es in *Benzylacetophenon* $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ über[6]). Das hydroaromatische Carvon geht durch **Zinkstaub und alkoholisches Natron** gut in *Dihydrocarvon* über, wobei ein pinakonähnliches Nebenprodukt gebildet wird[7]). Das zweifach ungesättigte Carvon verliert also dabei nur die Doppelbindung in der α-β-Stellung:



Das Oxim des Carvons läßt sich auch **elektrolytisch** an **Bleikathoden** zu *Dihydro-carvon* reduzieren[8]).

Außer den genannten Reduktionsmitteln kann auch mit Vorteil **Natriumamalgam** in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung verwandt werden. Besonders die α-β-ungesättigten Ketone sind auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht worden.

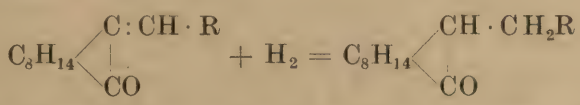
---

[1]) Fournier, Bl. [4], *7*, 23 (1910). [2]) Douris, Bl. [4], *9*, 922 (1911).
[3]) Sabatier und Mailhe, A. ch. [8], *16*, 70 (1909).
[4]) Skita, B. *45*, 3316 (1912); ferner B. *42*, 1627 (1909).
[5]) Skita, B. *48*, 1489 (1915). [6]) Schneidewind, B. *21*, 1325 (1888).
[7]) Wallach und Schrader, A. *279*, 379 (1894).
[8]) Rupe und Löffl, B. *47*, 2150 (1914).

Reduktion von Benzalaceton. Man löst z. B. 100 g Benzalaceton $C_6H_5CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ in 300 ccm Alkohol und versetzt allmählich mit 1500 g 2½%igem Natriumamalgam und hält bei 10—15° die Flüssigkeit durch 50%ige Essigsäure schwach sauer. Man verdünnt dann mit der zehnfachen Menge Wasser und äthert mehrfach aus. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl erstarrt zum Teil und läßt sich durch Behandeln mit Alkohol leicht von dem festen Anteil befreien. Destilliert man den übrigen Anteil, so geht bei 235—236° das *Benzylaceton* $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ über (33% Ausbeute). Bei weiterem Erhitzen im Vakuum destillieren noch größere Mengen der festen Verbindung, die ein *Diketon* darstellt[1]).

Benzalaceton läßt sich auch durch Schütteln mit **Calciumhydrid** bei Gegenwart von Platin- oder Palladiumchlorid in Benzylaceton überführen[2]).

Auch semicyclische ungesättigte Ketone, wie die Derivate des Methylencamphers lassen sich mittels Natriumamalgam und Essigsäure leicht zu den gesättigten Derivaten reduzieren[3]):



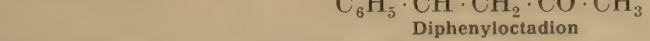
Bei der Reduktion der beiden Benzal-äthylmethylketone entstehen ca. 60% der zugehörigen Benzyl-äthylmethylketone,

$$C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$$

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3,$$

die Diketone nur in kleiner Menge; beim Cuminaläthylmethylketon erhält man schon 75% an Reduktionsprodukt[4]).

Die als Nebenprodukte sich bildenden Diketone sind Verbindungen von beispielsweise folgendem Typus:



Sie entstehen viel bequemer bei der Reduktion der ungesättigten Ketone in absolut ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam,** wobei das bimolekulare Produkt besonders im Aluminiumschlamm verbleibt und durch öfteres Auskochen mit Alkohol extrahiert wird (20% Ausbeute). Bei Verwendung dieses Reduktionsmittels tritt die Bildung des hydrierten monomolekularen Produktes mehr in den Hintergrund[5]).

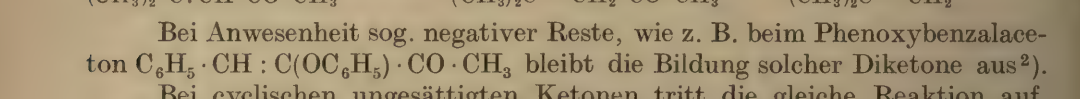
Die Reaktion dürfte wohl als eine Addition des entstandenen gesättigten Ketons an noch ungesättigtes Keton aufzufassen sein.

Vorländer[6]) hat beobachtet, daß Additionsprodukte von Ketomethanen an ungesättigte Ketone in ätherischer Lösung in viel größerer Menge entstehen als in alkoholischer oder wäßriger Lösung, in der bereits wieder Spaltung eintritt; daher wird es begreiflich, daß Aluminiumamalgam, das in ätherischer Lösung verwandt werden kann, eine viel größere Menge des bimolekularen

[1]) Harries und Eschenbach, B. *29*, 380 (1896).
[2]) Nivière, Bl. [4] *29*, 217 (1921).
[3]) Haller, C. r. *112*, 1493 (1891); *142*, 317 (1906); Rupe u. Iselin, B. *49*, 25 (1916).
[4]) Harries und Müller, B. *35*, 966 (1902); Harries, A. *330*, 259 (1903).
[5]) Harries und Eschenbach, B. *29*, 380 (1896).
[6]) Vorländer, B. *33*, 3185 (1900).

Produkts von Harries erzeugt, als in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam entsteht.

Auch bei den α-β-ungesättigten Ketonen der Fettreihe tritt bei der Reduktion eine analoge Kondensation auf, so beim Mesityloxyd, dessen bimolekulares Reduktionsprodukt aber sofort unter Wasserverlust in eine ringförmige Verbindung übergeht[1]).



Bei Anwesenheit sog. negativer Reste, wie z. B. beim Phenoxybenzalaceton $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ bleibt die Bildung solcher Diketone aus[2]).

Bei cyclischen ungesättigten Ketonen tritt die gleiche Reaktion auf. Methylcyclohexenon liefert ein bimolekulares Keton, ebenso das Carvon[3]) und das heterocyclische Acetylcumaron[4]).

Ungesättigte aliphatische Ketone lassen sich auch nach Sabatier-Senderens mit Hilfe von **Nickel und Wasserstoff** in gesättigte umwandeln.

Man leitet sie in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über auf 180—190° erhitztes Nickel und behandelt das Reaktionsprodukt mit 60%iger Schwefelsäure, wobei unverändertes ungesättigtes Keton zerstört und etwa gebildeter Alkohol gelöst wird. Mesityloxyd liefert so *Methylisobutylketon* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Die beiden isomeren Methylheptenone, das natürliche $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wie das künstliche der Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, geben beide das gleiche *Methylheptanon*[5]) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Es bilden sich also gesättigte monomolekulare Ketone und keine bimolekularen Diketone. In geringer Menge entstehen ferner gesättigte sekundäre Alkohole und bei höherer Temperatur auch Kohlenwasserstoffe. Mesityloxyd liefert neben Methylisobutylketon (60%) noch *Methyl-isobutyl-carbinol* und 2-*Methylpentan*, Phoron neben *Diisobutylketon* (*Valeron*) (65%) noch *Diisobutyl-carbinol* und *2,6-Dimethylheptan*[6]):

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$$
$$\rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$$

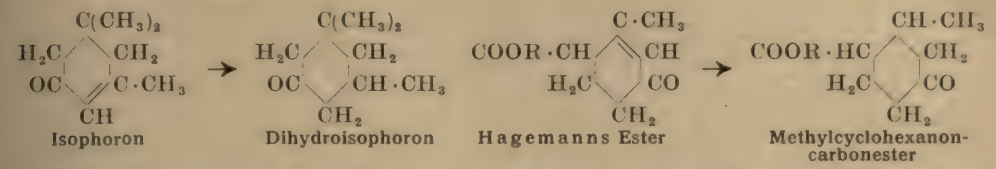
Wesentlich anders verhalten sich die ungesättigten cyclischen Ketone, sie gehen in der Hauptsache in gesättigte *Kohlenwasserstoffe* und deren Derivate über[6]). Vgl. hierzu Red. Gr. VIII, 1.

Sehr glatt läßt sich die Reduktion der ungesättigten Ketone zu gesättigten Ketonen unter Anwendung von **Palladium** als Katalysator ausführen, wenn man die zu reduzierende Substanz in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum derartig mischt, daß eine klare Lösung entsteht und diese mit **Wasserstoff** lebhaft schüttelt. So geht Mesityloxyd $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$ in *Methyl-isobutyl-keton* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Phoron in *Valeron*, Isopropyliden-acetessigester in *Isopropyl-acetessigester*, d-Pulegon in *d-Menthon* über usf.[7]). Unter Anwendung höheren Drucks reduziert der Wasserstoff dann die Ketone zu sekundären Alkoholen.

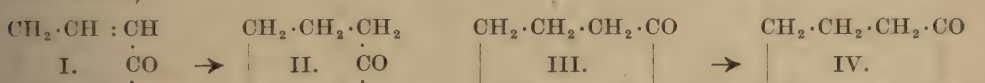
---

[1]) Harries und Eschenbach, B. *29*, 387 (1896).
[2]) Stoermer und Wehln, B. *35*, 3549 (1902).
[3]) Harries und Kaiser, B. *31*, 1906 (1898).
[4]) Stoermer und Möller, Privatmitteilg.; Möller, Diss., Rostock 1905, S. 24.
[5]) Darzens, C. r. *140*, 152 (1905); Sabatier und Mailhe, A. ch. [8], *16*, 70 (1900). [6]) Skita, B. *41*, 2938 (1908).
[7]) Skita und Ritter, B. *43*, 3393 (1910).

Nach demselben Verfahren geht Isophoron in *Dihydroisophoron* (82% Ausbeute) über, der Hagemannsche Ester zu 94% in *Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonsäureester-6*[1]):



Überhaupt hat sich gezeigt, daß die Platinmetallkatalyse für alle cyclischen ungesättigten Ketone von besonderer Wichtigkeit ist. Tropilen I (⊿[1]-Cycloheptenon) läßt sich mittels Palladium und Wasserstoff in *Suberon* II überführen, während es bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig ein damit isomeres Keton, wahrscheinlich unter Umlagerung liefert (*Methylcyclohexanon*[2]). Behandelt man das Ringhomologe des Tropilens, das Granatal III (⊿[2]-Cyclo-octenon) unverdünnt mit **Platinmohr und Wasserstoff,** so geht es leicht in *Cyclo-octanon* IV (*Azelaon*) über, das so leichter zugänglich wird[3]):



Daraus geht zugleich hervor, daß man mit Hilfe der Platinmetalle nicht bloß solche Äthylenbindungen auflösen kann, die dem CO benachbart sind, sondern auch entfernter liegende. Carvon geht durch Palladium und Wasserstoff nicht bloß in *Dihydrocarvon* über, sondern auch in aktives *Tetrahydrocarvon* (Formeln s. o.), Methylheptenon in *Isoamyl-aceton*:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Zahlreiche andere alicyclische α,β-,β,γ- und γ-δ-ungesättigte Ketone lassen sich so reduzieren[4]).

Verwandelt man die Ketogruppe in die Oximgruppe, so läßt sich unter Umständen die dem CO konjugierte Doppelbindung erhalten und die entferntere allein auflösen. Carvoxim geht z. B. so in *Carvotanacetoxim* über und Carvon liefert bei stufenweiser Reduktion mittels Platinschwarz und Wasserstoff direkt *Carvotanaceton*[5]):

Die Ergebnisse der Reduktion ungesättigter Ketone scheinen unter Umständen verschieden zu sein, je nachdem man Palladium oder den Nickelkatalysator von Kelber (vgl. S. 270 Anm. 2) benutzt. Ionon liefert mit dem ersteren *Tetrahydroionon*, mit dem letzteren anscheinend *Dihydroionol*[6]).

[1]) Skita, B. *42*, 1627 (1909); Skita und Paal, D. R. P. 230724 (1911).
[2]) Kötz und Rosenbusch, B. *44*, 464 (1911).
[3]) Willstätter und Waser, B. *44*, 3435 (1911).
[4]) Wallach, A. *381*, 64. 86 usw. (1911); Skita, B. *45*, 3312 (1912); Borsche, B. *45*, 46 (1912).
[5]) Wallach, A. *403*, 81, 91 (1914); Vavon, C. r. *153*, 68 (1911), C. *1911*, II, 551.
[6]) Ruzicka, H. c. A. *2*, 352 (1919).

6. Hydrierung ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren.

a) Nicht katalytische Methoden.

α-β-ungesättigte Säuren sind meist durch **Natriumamalgam** zu gesättigten Säuren reduzierbar, in der Fettreihe schlecht oder gar nicht, in der aromatischen Reihe leicht. In der Fettreihe tritt die Hydrierung meist beim Kochen leichter ein, so wird die Acrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig bei 6—8wöchiger Behandlung mit Natriumamalgam reduziert[1]), auch bei kurzer Reduktion in saurer Lösung nicht, leicht dagegen bei 15stündigem Kochen mit **Zink und Schwefelsäure**[2]). Zimtsäure dagegen ist leicht durch Natriumamalgam reduzierbar (10 g Zimtsäure, 200—250 g 2½%iges Amalgam)[3]), ebenso leicht die Atropasäure[4]) $CH_2 : C(C_6H_5) \cdot COOH$. Die Benzoylaminozimtsäure muß, zur Vermeidung größerer Mengen von Nebenprodukten, durch die berechnete Menge Natriumamalgam reduziert werden[5]). Methacrylsäure $CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH$ wird nur langsam, bei zweitägiger Behandlung reduziert[6]), ebenso die Crotonsäure in der Kälte, die aber beim Kochen schon nach 5 Stunden in *Buttersäure* übergeführt wird[7]). Angelica- und Tiglinsäure werden durch Natriumamalgam nicht verändert, die Hydrierung zur *α-Methylbuttersäure* gelingt dagegen leicht, wenn man das **Hydrobromid** der einen oder andern Säure in der Kälte mit der dreifachen Menge Natriumamalgam behandelt, unter beständiger Neutralisation durch verdünnte Säure[8]). Auch die **Hydrojodide** sind hierfür gut verwendbar[9]).

Auch in andern Fällen hat man die gleiche Erfahrung gemacht. Die gegen naszierenden Wasserstoff widerstandsfähige α,β-ungesättigte Dehydrocamphersäure läßt sich zur gesättigten *Camphersäure* reduzieren, wenn man das Hydrobromid unter Eiskühlung mit **Zinkstaub und Eisessig** behandelt[10]).

Für aromatische α,β-ungesättigte Säuren können auch noch andere Reduktionsmittel in Betracht kommen. Zimtsäure wird durch eine amylalkoholische Lösung von **Natriumamylat,** allerdings erst nach 20stündigem Kochen, zu *Hydrozimtsäure* reduziert[11]). Cumarin wird durch Erhitzen mit **Zinkstaub und Alkali** in *Melilotsäure* übergeführt, wobei daneben zwei isomere *Tetrahydro-dicumarsäuren*

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH - CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$$
$$COOH \quad COOH$$

entstehen. Abweichend verhalten sich die im Pyronkern substituierten Cumarine, die unter CO_2-verlust und Wasseraufnahme in *Oxythymole* und dann in Umwandlungsprodukte übergehen[12]).

Ungesättigte Ester lassen sich auch in feucht-ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam** reduzieren. Zimtsäureester wird zu 55—65% in *Hydrozimtsäureester* übergeführt, wobei ein pinakonähnliches Produkt, der *β,γ-Diphenyladipinsäureester* daneben entsteht: $COOR \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOR$. Benzalmalonester geht ebenso in *Benzylmalonester* über[13]). (Vgl. Gr. XIII, 2 S. 260.)

---

[1]) Caspary u. Tollens, A. *167*, 255 (1873). [2]) Linnemann, A. *171*, 292 (1874).
[3]) Alexejew und Erlenmeyer, A. *121*, 375 (1862).
[4]) Fittig und Wurster, A. *195*, 164 (1879).
[5]) Erlenmeyer, A. *275*, 15 (1893). [6]) Paul, A. *188*, 57 (1877).
[7]) Baeyer, A. *251*, 266 (1889). [8]) Pagenstecher, A. *195*, 117 (1879).
[9]) E. Schmidt, A. *208*, 253 (1881). [10]) Komppa, A. *370*, 226 (1909).
[11]) Diels und Rhodius, B. *42*, 1072 (1909).
[12]) Fries u. Fickewirth, A. *362*, 30 (1908). [13]) Henle, A. *348*, 16 (1906).

Über die Reduktion α-β-ungesättigter Ester zu gesättigten Alkoholen vgl. Red. Gr. XI, 2, S. 247.

β-γ-ungesättigte Säuren lassen sich durch Natriumamalgam nicht weiter reduzieren. Hydrosorbinsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ geht selbst bei 10tägiger Einwirkung nicht in die gesättigte Säure über[1]). Die Reduktion zur normalen *Capronsäure* gelingt erst nach **Anlagerung von Bromwasserstoff** oder besser **Jodwasserstoff** und Reduktion der Monojodcapronsäure durch **Natriumamalgam** unter guter Kühlung und dauernder Neutralisation durch verdünnte Schwefelsäure[2]).

β-γ-ungesättigte Säuren bleiben unter Umständen sogar bei der Behandlung mit **Natrium und Alkohol** unhydriert. So liefert der eine semicyclische Bindung enthaltende Pulegensäureester bei dieser Reduktion wohl einen primären Alkohol, aber die dabei nicht angegriffene Säure bleibt ungesättigt[3]).

Da die Δ^2-Säuren beim Erwärmen mit Natronlauge in Δ^1-Säuren übergehen, so kann beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Wärme doch schließlich Reduktion erfolgen. Daher liefert Hydromuconsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ auf diese Weise zuerst die α-β-ungesättigte Säure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ und dann *Adipinsäure*[4]) $COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$.

Auch die γ-δ-usw.-ungesättigten Säuren bleiben durch Natriumamalgam ganz unverändert, wie z. B. die Allylessigsäure. Behandelt man sie mit Bromwasserstoff, so ist die entstehende Bromvaleriansäure (ebenso wie oben) zur normalen *Valeriansäure* reduzierbar[5]).

Reduzierbar sind alle diese Säuren direkt durch Erhitzen mit **Jodwasserstoff** (127°) **und rotem Phosphor.** So liefert die Undecylensäure $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ beim Erhitzen damit auf 200—220° und nachfolgende Behandlung mit etwas schwefliger Säure und dann mit Natriumamalgam die *Undecansäure*[6]), die Ölsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ ebenso die *Stearinsäure*[7]).

Die γ-Methyl-γ-p-tolyl-vinylessigsäure geht in Form ihres Lactons beim Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler recht glatt in *γ-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure* über[8]).

Sehr gut sind alle ungesättigten Säuren in gesättigte umzuwandeln, wenn man sie an einer Kathode von **platiniertem Platin mit elektrolytischem Wasserstoff** behandelt.

Elektrolytische Reduktion der Ölsäure. Man löst z. B. 25 Vol. Ölsäure in 200 Vol. Alkohol und 25 Vol. Wasser, gibt 5—10 Vol. 30%iger Schwefelsäure hinzu und reduziert nun bei einer Stromdichte von 1 Ampère pro Quadratmeter, einer Spannung von 4—6 Volt und einer Temperatur von 20—50°. Nach 7 Ampèrestunden ist alle Ölsäure hydriert und fällt beim Abkühlen als *Stearinsäure* aus.

---

[1]) Fittig und Barringer, A. *161*, 313 (1872).
[2]) Fittig, A. *200*, 48 (1880).
[3]) Rupe und Bürgin, B. *43*, 1228 (1910).
[4]) Baeyer, A. *251*, 279 (1889).
[5]) Messerschmidt, A. *208*, 93 (1881).
[6]) Krafft, B. *11*, 2219 (1878).
[7]) Goldschmidt, J. *1876*, 579.
[8]) Rupe und Steinbach, B. *44*, 584 (1911).

Ebenso geht Erucasäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$ in *Behensäure* $CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH$ über. Ölsäureester wird zu *Stearinsäureester*. Die Reduktion gelingt auch an einer mit **Palladiumschwarz überzogenen Palladiumelektrode** oder an einer mit **Nickelschwamm präparierten Nickelelektrode**[1]).

Ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen werden stets, der Regel gemäß, in der Weise reduziert, daß Wasserstoff nur an die Enden des Systems addiert wird. Behandelt man z. B. Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ mit **Natriumamalgam,** so geht sie lediglich in *Hydrosorbinsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ über[2]). Ebenso liefert die von Döbner[3]) entdeckte Vinylacrylsäure $CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, wenn sie vorsichtig in starker Verdünnung unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlensäure mit 300 g 3½%igem Natriumamalgam reduziert wird, *β-γ-Pentensäure* $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Andernfalls findet Umlagerung zur *α-β*-Säure statt[4]).

Ganz analog erhält man aus Piperinsäure $(CH_2O_2) : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ bei gleich vorsichtiger Reduktion *α-Hydropiperinsäure* $(CH_2O_2) : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, die sich aber, wenn die Reduktion ohne besondere Vorsichtsmaßregeln vorgenommen wird, zur *β*-Hydropiperinsäure $(CH_2O_2) : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ umlagert und dann allmählich in Tetrahydropiperinsäure übergehen kann[5]).

Haftet in Säuren mit konjugierten Doppelbindungen das COOH an einem Kohlenstoffatom so, daß die Doppelbindungen sowohl *α,β-* wie *β, γ-*ständig sind, z. B. bei $C = C \cdot C(COOH) = C$, so scheint nur die *α, β*-ständige Bindung reduzierbar zu sein. Die Dihydro-p-xylylsäure wird so, und zwar nicht durch Natriumamalgam, sondern nur durch **Natrium und Amylalkohol** zur *Tetrahydro-p-xylylsäure* reduziert[6]):

Ungesättigte zweibasische Säuren lassen sich durch Natriumamalgam oder beim Erwärmen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure reduzieren. So geht Fumar- und Maleinsäure in *Bernsteinsäure* über[7]), ebenso die homologen Säuren Citracon- und Mesaconsäure in *Brenzweinsäure*[8]). Die Reduktion kann auch bewirkt werden durch längeres Erwärmen der Säuren mit **Titansulfat**[9]).

Durch elektrolytische Reduktion an platinierter Platinkathode geht Maleïnsäure glatt in *Bernsteinsäure* über[10]).

In betreff der Reduktion der ungesättigten Cianamoylameisensäure $C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$ zur ungesättigten Oxysäure vgl. Red. Gr. VI, 5.

---

[1]) Böhringer Söhne, D. R. P. 187788 und 189332 (1907).
[2]) Fittig und Barringer, A. *161*, 309 (1872).
[3]) Döbner, B. *35*, 1140 (1902).
[4]) Thiele und Jehl, B. *35*, 2320 (1902).
[5]) Fittig und Buri, A. *216*, 174 (1882); Fittig und Weinstein, A. *227*, 32 (1885).
[6]) v. Auwers und Hinterseber, B. *48*, 1357 (1915).
[7]) Kekulé, A. Spl. *1*, 133 (1861).
[8]) Kekulé, A. Spl. *1*, 338; *2*, 95 (1862—63).
[9]) Neville, B. *36*, 168 (1903).
[10]) Fichter und Stocker, B. *47*, 2011 (1914).

b) Katalytische Methoden.

Ganz bedeutend sind die Erfolge, die die katalytische Reduktionsmethodik auf dem Gebiete der ungesättigten Säuren erzielt hat, ja nach der technischen Seite hat diese eine Ausbildung erfahren, wie kaum eine andere Methode[1]).

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens gelingt die Reduktion ungesättigter Ester beim Überleiten ihrer mit **Wasserstoff** gemischten Dämpfe über **Nickel** bei 180°. Acryl- und Dimethylacrylsäureester liefern *Propion-* bzw. *Isovaleriansäureester*. Undecylensäureester wird zu *Undecansäureester*, Zimtsäureester *Phenylpropionester* usw., wobei der Benzolkern nicht hydriert wird. Δ^1-Tetrahydro-benzoësäureester gibt glatt *Hexahydrobenzoësäureester*[2]).

Auch die freien Säuren sind so hydrierbar, soweit sie sich unzersetzt auf höhere Temperatur erhitzen lassen. Crotonsäure gibt bei 190° Buttersäure, Ölsäure und Elaidinsäure werden bei 280—300° in *Stearinsäure* verwandelt, auch bei Verwendung von **Kupfer** statt Nickel, das sonst im allgemeinen aber keine Vorzüge besitzt[3]).

Für die Hydrierung der nicht flüchtigen Ölsäureglyceride ist das Verfahren so nicht brauchbar und es ist daher in der Abänderung von Normann[4]) ein bedeutender Fortschritt zu erblicken, wonach die Hydrierung herbeigeführt wird, wenn man in ein erwärmtes Gemisch von Ölsäure oder Fetten mit feinem, frisch reduziertem **Nickelpulver** einen kräftigen Strom von **Wasserstoff** einleitet oder hineinpreßt. Die Umwandlung in *Stearinsäure* oder *Stearinsäureglycerid* ist eine so vollständige, daß das Verfahren im großen zum Härten von Fetten benutzt wird.

Das Nickel wird in geeigneter Form erhalten, *wenn durch Glühen von Nickelnitrat oder Fällung von Nickelsalzen erhaltenes Nickeloxyd bei möglichst niedriger Temperatur (300—325°) durch Wasserstoff reduziert wird. Das fein verteilte Metall ist pyrophor und muß vor Luft geschützt aufbewahrt werden; es ist monatelang brauchbar, büßt aber allmählich an Wirksamkeit beim Gebrauch ein, was auf Katalysatorvergiftung (Halogene, Schwefel, Arsen) zurückzuführen ist. An Stelle von metallischem Nickel wird auch* ***Nickeloxyd*** *verwendet, das nach verschiedenen Angaben*[5]) *noch wesentlich wirksamer sein, bei den zur Reduktion angewendeten Temperaturen nicht zu Metall reduziert und weniger leicht vergiftet werden soll.*

Nickeloxyd als Katalysator liefert bei der Reduktion unter hohem Druck aus Zimtsäure *Cyclohexyl-propionsäure* $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, während bei Verwendung von **Kupferoxyd** reine *Hydrozimtsäure* sich bildet[6]).

Noch viel wirksamer wird die katalytische Wirkung des fein verteilten Nickels, wenn es auf einem sog. Katalysatorträger niedergeschlagen wird (Infusorienerde, Blutkohle, Lindenholzkohle, gew. Silicate, Tontellerpulver) und zwar so, daß die Reduktion des Nickelcarbonats im Wasserstoffstrom bei

---

[1]) Die technischen Reduktionsverfahren für Ölsäure und ihre Glyceride findet man eingehend zusammengestellt in Bauer, Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, Leipzig 1918. [2]) Darzens, C. r. *144*, 328 (1907).

[3]) Sabatier und Mailhe, A. ch. [8], *16*, 70 (1909).

[4]) Herforder Maschinenfett- und -Ölfabrik, Leprince & Siveke, D. R. P. 141029 (1903); C. *1903*, I, 1199.

[5]) z. B. Ipatiew, B. *40*, 1281 (1907); Bedford und Erdmann, J. pr. *87*, 425 (1913); Ölverwertungsgesellschaft Magdeburg, D. R. P. 292649 (1916).

[6]) Ipatiew, B. *42*, 2097 (1909).

höchstens 450° vorgenommen wird[1]). Die Hydrierung z. B. der Zimtsäure zu *Hydrozimtsäure* gelingt damit am besten in wäßrig-alkoholischer Lösung schon bei Zimmertemperatur im Schüttelapparat. Auch zimtsaures Natrium läßt sich so reduzieren, und zwar schon mit trägerfreiem Nickel, wenn es bei 310° reduziert wurde, ebenso ungesättigte fettsaure Salze, ferner Phenylpropiolsäure, Chinin usw.[2]). Auch die Verwendung von Sauerstoffverbindungen der Erdmetalle und seltnen Erden, wie von Beryllium und Magnesium als Träger soll von bedeutendem Vorteil sein[3]).

Ein weiterer Fortschritt ist die Verwendung von fein verteiltem **Platin** oder **Palladium,** wobei die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur gelingt. Leitet man in eine ätherische Lösung von z. B. Ölsäure bei Gegenwart von **Platinschwarz** (Darst. Red. Gr. XIII, 3) **Wasserstoffgas,** so wird nach einer halben Stunde 24%, nach 5 Stunden 90% Ölsäure in *Stearinsäure* übergeführt[4]). Ebenso gelingt dies mit Ölsäureester.

Für viele Zwecke eignet sich auch hier der Katalysator gut in Form von Niederschägen auf indifferenten Stoffen mit großer Oberfläche, wie Magnesiumoxyd, Calciumcarbonat, Kieselgur, Holzmehl, Bariumsulfat oder Kohlenpulver. Man erhält den Katalysator, indem man das betreffende Substrat mit einer Lösung von $PtCl_2$ oder $PdCl_2$ verrührt, danach mit warmer Sodalösung behandelt, abfiltriert, auswäscht und bei niederer Temperatur trocknet. Die gute Wirkung des Katalysators soll durch den Zusatz kleiner Mengen ungelöster Salze von Platinmetallen wesentlich beeinflußt werden[5]).

Darstellung des Palladium-Bariumsulfatkatalysators. *Man schlämmt in einer Porzellanschale 20 g in der Hitze gefälltes $BaSO_4$ in 400 g heißen Wassers auf, fügt eine Lösung von 1,7 g $PdCl_2$ (= 1 g Pd) in 50 g Wasser, sowie 1 g Formalin (von 40%) hinzu, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Ist die überstehende Flüssigkeit klar und farblos, so wird abfiltriert und der graue Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Nachdem der Katalysator im Vakuum über Kalihydrat getrocknet ist, wird er staubfein zerrieben und in gut schließender Flasche aufbewahrt*[6]).

Gleichzeitig anwesende Fremdmetalle, wie Magnesium und Nickel, beeinflussen die wasserstoffaktivierende Wirkung des Platins nicht, während andere Metalle, wie Al, Co, Bi, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, Pb, Hg die Wirkung stark abschwächen oder ganz aufheben[7]).

An Stelle von freiem Wasserstoff soll mit großem Erfolge auch **Ameisensäure** verwendbar sein, die durch **Palladium- oder Platinmohr** katalytisch in $CO_2 + H_2$ gespalten wird, wobei nur gelinde Erwärmung nötig und alles Schütteln vermieden wird. Zimtsäure geht so glatt in *Hydrozimtsäure* über[8]).

Ebenso wirksam wie die fein verteilten Platinmetalle haben sich in vielen Fällen die Lösungen von **kolloidalem Palladium und Platin** erwiesen. Diese von Paal aufgefundenen Katalysatoren stellen Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Palladium (oder Platin) mit lysalbin- oder protalbinsaurem

---

[1]) Darstellung eines solchen Katalysators vgl. Rupe, Ackermann und Takagi, H. c. A. *1*, 452 (1918). [2]) Kelber, B. *49*, 55 (1916).

[3]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 307580, 307989 (1918).

[4]) Fokin, C. *1906*, II, 758; *1907*, II, 1324; Willstätter und Mayer, B. *41*, 1475 (1908).

[5]) Vereenigde Fabrieken in Oss, Holland, D. R. P. 236488, 256500, 260885 (1913).

[6]) Zimmer & Co., D. R. P. 252136 (1912); E. Schmidt, B. *52*, 409 (1919).

[7]) Paal und Windisch, B. *46*, 4010 (1913); Paal und Hartmann, B. *51*, 711, 894 (1918). [8]) Zimmer & Co., D. R. P. 267306 (1913).

Natrium dar[1]) und werden von der Firma Kalle & Co. in Biebrich technisch hergestellt. Die genannten Eiweißabkömmlinge üben auf das Metall eine Schutzwirkung aus, so daß eine Ausflockung des Metalls in alkalischer Lösung verhindert wird. Schüttelt man die zu reduzierende Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) mit **kolloidalem Palladium und Wasserstoff** im geschlossenen Gefäß, so erfolgt glatte Hydrierung. Fumar- und Maleinsäure geben *Bernsteinsäure*, Zimtsäure und deren Ester liefern *Hydrozimtsäure* und deren *Ester*, ebenso werden pflanzliche und tierische Fette, wie Ricinusöl, Olivenöl, Lebertran, Baumwollsamenöl, Butterfett, Schweinefett bis zur Jodzahl 0 glatt reduziert[2]).

Ersetzt man das Paalsche Schutzkolloid nach Skita[3]) durch Gummi arabicum, so gelingen die katalytischen Reduktionen auch ebensogut in schwach saurer Lösung, und das Verfahren[4]) wird noch einfacher und billiger. Man kann solche Lösungen der kolloidalen Platinmetalle mit der doppelten Menge Eisessig versetzen und kochen, ohne daß eine Ausflockung eintritt. An Stelle von Gummi arabicum ist auch Glutin empfohlen worden[5]).

Darstellung einer colloidalen Palladiumlösung. *Man löst 0,1—0,2 g $PdCl_2$ und ebensoviel Gummi arabicum in 10—20 ccm Wasser, erhitzt die Lösung und leitet in die langsam erkaltende Lösung Wasserstoff ein, der zur Reinigung vorher mit Permanganat- und Silbernitratlösung, sowie Kalilauge gewaschen wird. Nach kurzer Zeit findet die Bildung der schwarzen, kolloidalen Palladiumlösung statt. Die angegebene Menge Palladium genügt, um z. B. 10 g Zimtsäure und mehr in wäßrig-alkoholischer Lösung in Hydrozimtsäure überzuführen.*

Sehr gut eignen sich auch Platin- oder Palladiumlösungen, die nach der Impfmethode[6]) dargestellt sind. Man setzt zu der Lösung von gleichen Mengen Platinchlorid und Gummi arabicum noch eine Spur einer fertigen kolloidalen Platinlösung hinzu; beim Einpressen von Wasserstoff findet sofort die Bildung der kolloidalen Platinlösung statt, die geeignet ist, den Wasserstoff auf die zu reduzierende Substanz zu übertragen. Letztere kann von vornherein in Lösung vor dem Einpressen des Wasserstoffs zu der Mischung hinzugegeben werden.

Sind vollkommen neutrale Katalysatoren erforderlich, so wird die Lösung vor dem Einleiten des Wasserstoffs möglichst genau mit kalter Sodalösung neutralisiert und, wenn erforderlich, der Dialyse unterworfen, bis sie frei von Kochsalz ist[7]).

Um eine gleichmäßige Durchmischung der zu reduzierenden Lösung mit dem Wasserstoff herbeizuführen, ist dauerndes Schütteln, in vielen Fällen unter Druck oder bei erhöhter Temperatur notwendig, wofür eine ganze Reihe von Apparaten beschrieben worden ist[8]). Von diesen hat sich nach den Erfahrungen des Verfassers der billig herzustellende Apparat von Stark besonders bewährt, mit der Abänderung, daß die Gasbürette oben mit einem Dreiweghahn versehen wird, um auch für Reduktionen in etwas größerem Maßstabe immer wieder Wasserstoff von neuem in die Bürette bequem nachfüllen zu können. Die Beschreibung der im Großbetrieb erforderlichen Ap-

[1]) Paal und Amberger, B. *37*, 124 (1904).

[2]) Paal und Gerum, B. *41*, 2273 (1908); Paal und Roth, B. *41*, 2282 (1908); *42*, 1541 (1909). [3]) Skita, B. *44*, 2863 (1911).

[4]) Skita und Paal, D. R. P. 230724 (1911).

[5]) Kelber und Schwarz, B. *45*, 1946 (1912).

[6]) Skita und Meyer, B. *45*, 3579 (1912).

[7]) Wohl und Mylo, B. *45*, 340 (1912).

[8]) Paal und Gerum, B. *41*, 813 (1908); Skita, B. *45*, 3594 (1912); Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2955 (1913); Hinrichsen und Kempf, B. *45*, 2110 (1912); Voswinckel, Ch. Z. 1913, 489; Heß, B. *46*, 3120 (1913); Franck, Ch. Z. *1913*, 958; Kempf, Ch. Z. 1913, 58; Stark, B. *46*, 2325 (1913).

paratur ist, soweit sie überhaupt bekanntgegeben ist, aus der Patentliteratur zu entnehmen[1]).

Mit Hilfe der Platinmetallkatalyse ist die Hydrierung fast jeder ungesättigten Säure möglich. Säuren werden oft bessər in Form von Natriumsalzen hydriert, zuweilen ist es vorteilhaft, ihre Amide zu reduzieren. Die Reduktion erfolgt, auch wenn die Doppelbindung nicht in α,β-Stellung steht, die Δ^1- und Δ^2-Cyclohexenessigsäuren zeigen dabei keinen Unterschied[2]). Piperin wurde innerhalb von 10 Minuten zu *Tetrahydropiperin* reduziert[3]); ungesättigte Lactone, wie das Pulegenolid, oder Nitrile, wie das Fenchonitril, sind ebenso leicht zu hydrieren[4]). Führt die katalytische Reduktion mit kolloidalem Palladium nicht zum Ziele, wie bei der Dehydro-homofenchonsäure, so kann sie durch Platinmohr und Eisessig gelingen, wobei *Homofenchonsäure* erhalten wurde[5]).

Über die Aktivierung des etwa unwirksam gewordenen Katalysators vgl. Red. XIII, 7.

7. Hydrierung der Ringsysteme des Benzols, Naphtalins, Anthracens, Carbazols usw.

Die Hydrierung des Benzolkerns ist zuerst mit **Jodwasserstoffsäure** versucht worden. Erhitzt man Benzol mit einem großen Überschuß konzentriertester Jodwasserstoffsäure, so entsteht ein Kohlenwasserstoff, den Berthelot[6]) für normales *Hexan* hielt, der sich aber nach neueren Untersuchungen als *Methylpentamethylen* herausstellte[7]).

Solche Umlagerungen sind in der Gruppe des Hexamethylens öfter durch Jodwasserstoff veranlaßt worden, so geht das Jodid des Hexamethylens $C_6H_{11}J$ durch dasselbe Agens ebenfalls in *Methylpentamethylen* $C_5H_9 \cdot CH_3$ über, das des Methylhexamethylens in *Dimethylpentamethylen*, während die Bromide durch **Zink und Salzsäure** zu normalen *Hexamethylenen* reduziert werden[8]). Hierher gehört auch die Reduktion des Carbazols zu Dimethyl-dicyclopentyl[9]).

Die Homologen des Benzols lassen sich durch Erhitzen mit trocknem **Phosphoniumjodid** PH_4J hydrieren. Benzol bleibt selbst bei hoher Temperatur unangegriffen, Toluol C_7H_8 geht bei 310° teilweise in *Dihydrotoluol* C_7H_{10} über, Xylol gibt *Tetrahydro-xylol*, $C_8H_{10} \rightarrow C_8H_{14}$, bei 350°, Mesitylen C_9H_{12} liefert verhältnismäßig leicht reines *Hexahydro-mesitylen* C_9H_{18} neben niedriger hydrierten Produkten[10]).

Darstellung und Eigenschaften des Phosphoniumjodids. *Zu einer Lösung von 10 Teilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff fügt man in einer Retorte unter Abkühlung 17,5 Teile Jod in kleinen Portionen, destilliert das Lösungsmittel, zuletzt in einem Kohlensäurestrom, ab und läßt, nachdem man die Retorte mit einem langen weiten Abzugsrohr verbunden, aus einem Tropftrichter 5 Teile Wasser langsam zutropfen, wobei jedesmal heftige Reaktion erfolgt. Schließlich wird die Retorte erwärmt und bis zum schwachen Glühen erhitzt, um alles Phosphoniumjodid in die Glasröhre überzutreiben, die*

---

[1]) Vgl. Bauer, Reduktion und Hydrierung, Leipzig 1918, S. 36.
[2]) Wallach, A. *381*, 94 (1911). [3]) Skita, B. *45*, 3586 (1912).
[4]) Wallach, A. *381*, 72ff. (1911). [5]) Ruzicka, B. *50*, 1370 (1917).
[6]) Berthelot, J. pr. [1] *104*, 103 (1868). [7]) Kischner, C. *1897*, II, 345.
[8]) Vgl. hierzu die Arbeiten von Markownikoff, Zelinsky und Aschan, B. *28*, 1022 (1895); *30*, 387, 1213, 1225, 1522 (1897); A. *302*, 5 (1898).
[9]) J. Schmidt und Sigwart, B. *45*, 1779 (1912).
[10]) Baeyer, A. *155*, 267 (1870).

nach Beendigung der Operation zur Gewinnung des Präparats zerschlagen wird[1]). *Ausbeute ca. 12 g.*

$$5\,J + 9\,P + 12\,H_2O = 5\,PH_4J + 4\,HPO_3$$

Erhitzt man 3 g amorphen Phosphor mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) im Rohr 12 Stunden auf 100°, so ist der Phosphor völlig verschwunden und nach dem Erkalten haben sich etwa 8 g Phosphoniumjodid abgeschieden[2]). $2\,P + 3\,H_2O = H_3PO_3 + PH_3$ *oder* $8\,P + 12\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,PH_3$. *Das bei Reduktionen mit Jodwasserstoff frei werdende Jod wird nach A. W. Hofmann*[3]) *durch Phosphorwasserstoff sofort unschädlich gemacht:* $5\,J + 4\,PH_3 = PJ_2 + 3\,PH_4J$. *Vgl. Red. Gr. I. Nach Baeyer besteht seine Reduktionswirkung im Zerfall nach der Gleichung:* $PH_4J = PJ + 4\,H$.

Bei den kondensierten Ringsystemen kann Jodwasserstoff und Phosphor je nach Mengenverhältnissen und Temperaturen die verschiedensten Reduktionsstufen erzeugen. Anthracen $C_{14}H_{10}$, das in *Dihydro-anthracen* $C_{14}H_{12}$ am besten durch **Natriumamalgam** in alkoholischer Lösung übergeht, kann in dieselbe Verbindung auch durch 10—12stündiges Erhitzen mit 5 Teilen **Jodwasserstoffsäure** (127°) und ¼ Teil **rotem Phosphor** auf 160—170° übergeführt werden, während Anthrachinon schon im offenen Gefäß damit das *Bihydrür* liefert[4]). Erhitzt man einen Teil des Bihydrürs mit ¼—¾ Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoff (127°) 10—12 Stunden auf 200—220° im Rohr, so erhält man *Hexahydro-anthracen* $C_{14}H_{16}$. Man preßt es vom begleitenden Öl ab und destilliert. Siedepunkt 290° und Schmelzpunkt 63°[5]). Erhitzt man Anthracen (15 Teile) mit einem großen Überschuß von Jodwasserstoff (8 g vom spezifischen Gewicht 1,7) und Phosphor (1,5 g) 12 Stunden auf 250°, so entsteht *Anthracenperhydrür* $C_{14}H_{21}$[6]).

Phenanthren $C_{14}H_{10}$ geht ebenso, zunächst in das *Tetrahydrür*, dann in das *Perhydro-phenanthren* $C_{14}H_{24}$ über. Für den ersteren Zweck verwendet man auf 6 g Phenanthren 7 g Jodwasserstoffsäure (127°) und 1,5 g roten Phosphor, und erhitzt 6—8 Stunden auf 210—240°[7]), für den letzteren auf 6 g des Kohlenwasserstoffs 30—36 g der Säure und 7,5 g Phosphor und erhitzt 12—16 Stunden auf 250—260°[8]).

An Stelle der oft lästigen Jodwasserstoffmethode kann man sich für viele Fälle mit demselben Erfolge der Reduktionswirkung von **Natrium und Amylalkohol** bedienen, die Bamberger und Lodter zuerst für diesen Zweck verwandt haben.

Statt des Amylalkohols kann ebensogut gewöhnlicher Alkohol und ein genügend hochsiedendes Lösungsmittel, wie Solventnaphta, verwandt werden[9]).

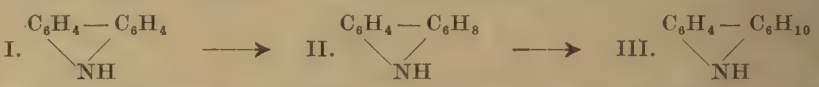
Die Grenzen der Reduktionswirkung ergeben sich aus folgender Übersicht: Diphenyl $C_{12}H_{10}$ gibt *Tetrahydro-diphenyl* $C_{12}H_{14}$ und Reten $C_{18}H_{18}$ *Tetrahydro-reten* $C_{18}H_{22}$, beides Kohlenwasserstoffe, die mit Jodwasserstoff überaupt nicht zu erhalten sind. Naphtalin $C_{10}H_8$ liefert mit Natrium und Äthylalkohol nur *Dihydro-naphtalin* $C_{10}H_{10}$, und zwar je nach den Bedingungen Δ^2- oder Δ^1-*Dihydronaphtalin* (vgl. dazu Straus und Lemmel, B. *54*, 25 (1921), mit Natrium und Amylalkohol dagegen *Tetrahydro-naphtalin* $C_{10}H_{12}$. Anthracen kann in *Dihydro-anthracen*, Phenanthren in *Tetrahydro-phenanthren*, Acenaphten in *Tetrahydro-acenaphten* übergeführt werden. Man

[1]) Baeyer, A. *155*, 269 (1870). [2]) E. Fischer, B. *35*, 3793 Anm. 2 (1902).
[3]) A. W. Hofmann, A. *103*, 355 (1857).
[4]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. *7*, 265 (1870); Liebermann, A. *212*, 5 (1882). [5]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. *7*, 273 (1870).
[6]) Lucas, B. *21*, 2510 (1888). [7]) Gräbe, A. *167*, 154 (1873).
[8]) Liebermann und Spiegel, B. *22*, 779 (1889).
[9]) Bayer, & Co., D. R. P. 306724 (1918).

verwendet das anderthalb- bis zweifache der theoretischen Menge Natrium und auf etwa 15 g davon 150 g Amylalkohol, gießt dann in Wasser, hebt die leichtere Schicht ab, trocknet und fraktioniert oder krystallisiert den Alkoholrückstand um[1]). Phenanthren läßt sich nach der oben unter 6 angegebenen Methode von Fokin glatt in *Dihydrophenanthren* überführen[2]).

Die Benzolkerne in mehrkernigen, teilweise heterocyclischen Verbindungen lassen sich nach beiden Methoden hydrieren. Der Benzolring des Tetrahydrochinolins $C_9H_{11}N$ läßt sich durch 5stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) und Phosphor auf 230—240° vollständig hydrieren, so daß *Dekahydro-chinolin* $C_9H_{17}N$ (neben anderen Produkten) entsteht[3]), und ähnlich entsteht aus Carbazol *Hexahydro-carbazol*[4]).

Reduziert man Carbazol (I) (20 g) mit Natrium (35 g) und Amylalkohol (500 g), so entsteht *Tetrahydrocarbazol* (II) neben der *Hexahydro*verbindung (III), die man trennt, indem man das Reduktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die Hexahydroverbindung als starke Base ein Salz bildet, während dem Tetrahydrocarbazol diese Fähigkeit abgeht. Die Ausbeute beträgt 60%[5]).



Nach der Methode von Sabatier und Senderens (Red. Gr. XIII, 2) lassen sich die verschiedensten Ringsysteme leicht und glatt hydrieren. Benzol liefert bei 170—200° mit 80% Ausbeute *Cyclohexan* C_6H_{12}. Das Reaktionsprodukt wird durch Salpeterschwefelsäure vom Benzol befreit. Ebenso sind alle Benzolhomologen reduzierbar bei Temperaturen bis höchstens 250°. Sind die Seitenketten länger als CH_3, so darf die Temperatur nicht über 150° steigen, da sonst Absplitterungen eintreten und Gemische entstehen. Man erhält so die verschiedenen *Dimethyl-* und *Trimethylcyclohexane* aus den Xylolen und Cumolen, Styrol liefert *Äthylcyclohexan*, Naphtalin bei 200° *Tetrahydronaphtalin*[6]). Hydriert man das letztere nochmals bei 175—180°, so nimmt es noch sechs Wasserstoffatome auf und geht in *Dekahydro-naphtalin* über[7]). Anthracen bildet bei 250° *Tetrahydro-anthracen* und dies bei nochmaliger Hydrierung bei 190° *Octohydro-anthracen* und schließlich das Perhydrür $C_{14}H_{24}$[8]).

Auch hier haben sich die Methoden der Platinmetallkatalyse von Willstätter und von Skita der Nickelmethode überlegen gezeigt, doch werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate überhaupt schwerer hydriert, als die olefinischen Verbindungen. Benzol und seine Homologen lassen sich in *Hexahydroderivate* überführen, wenn sie in vollständig reinem Zustande in Eisessig gelöst mit **Platinschwarz**[9]) oder **kolloidaler Platinlösung**[10]) und **Wasserstoff** geschüttelt werden.

---

[1]) Bamberger und Lodter, B. *20*, 3075 (1887); Bamberger und Kitschelt, B. *23*, 1561 (1890). [2]) J. Schmidt und Fischer, B. *41*, 4225 (1908).

[3]) Bamberger und Williamson, B. *20*, 3075 (1887).

[4]) Gräbe und Glaser, A. *163*, 352 (1872).

[5]) Zanetti, B. *26*, 2006 (1893).

[6]) Sabatier und Senderens, C. r. *132*, 1254 (1901).

[7]) Leroux, C. r. *139*, 672 (1904); A. ch. [8] *21*, 458 (1910).

[8]) Godchot, C. r. *139*, 604 (1904); *147*, 1057 (1908).

[9]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1471(1912); Hinrichsen und Kempf, B. *45*, 2106 (1912).

[10]) Skita und Meyer, B. *45*, 3589 (1912).

Darstellung von Hexahydrobenzol. 3,7 g Benzol, das vollkommen frei ist von jeder Spur Thiophen, wird bei Gegenwart von 0,4 g Platinschwarz in 5 ccm Eisessig in 6 Stunden glatt in Hexahydrobenzol verwandelt.

Zu einem Gemisch von 1 g H_2PtCl_6 und 1 g Gummi arabicum in 100 ccm Wasser und 2 g reinstem Benzol in 200 ccm Eisessig wird eine Impflösung, enthaltend 0,005 g kolloidales Platin hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck tritt Schwarzfärbung und rasche Wasserstoffaufnahme ein. Nach 40 Minuten ist die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen.

In derselben Weise lassen sich Toluol, Xylol, Durol in ihre Hexahydroderivate überführen. Reinstes Naphtalin liefert *Dekahydronaphtalin*[1]). Benzol geht auch ohne Lösungsmittel durch **Palladiumschwarz** und Wasserstoff in *Cyclohexan* über[2]). Phenanthren liefert ebenso oder mittels **Zinkpalladium** und **konz. Salzsäure** *Tetrahydrophenanthren*[3]).

Bei den schwieriger hydrierbaren aromatischen Verbindungen läßt sich der unwirksam gewordene Katalysator durch kurzes Schütteln mit Luft reaktivieren. In einer wichtigen Arbeit haben Willstätter und Waldschmidt-Leitz gezeigt[4]), daß Palladium wie Platin stets gewisse Mengen von Sauerstoff enthalten müssen, wenn sie den Wasserstoff wirksam übertragen sollen. Der von Sauerstoff absolut befreite Katalysator ist für alle Hydrierungen unbrauchbar, gewinnt aber seine Aktivität durch Schütteln mit Luft oder Sauerstoff zurück. Ein Unterschied zwischen Platin und Palladium scheint hiernach nicht mehr zu bestehen. Die Vergiftung des Katalysators läßt sich hierdurch oder durch Vermehrung des Katalysators überwinden, so daß selbst thiophenhaltiges Benzol auf diese Weise schließlich vollständig hydriert werden kann. Vgl. weiter unten XIII, 8.

In technisch durchführbarer Weise läßt sich Naphtalin zu *Tetralin* (*Tetrahydro-naphtalin*) hydrieren, wenn bei Gegenwart von fein verteiltem **Nickel** in den sorgfältig gereinigten Kohlenwasserstoff oberhalb 100° Wasserstoff unter Druck (bis zu 15 Atm.) eingepreßt wird[5]). An Stelle von Nickel ist auch ein Gemisch von **Nickeloxyd und Kupferoxyd** mit Erfolg anwendbar, oder **Manganoxyd** in Verbindung mit den beiden ersteren, wobei man ohne Anwendung von Druck auskommt[6]).

In der oben zitierten Arbeit von Willstätter[4]) wurde gezeigt, daß auch im Nickel die Anwesenheit, wenn auch nur sehr geringer Mengen von Sauerstoff notwendig sei, um die Hydrierung zu ermöglichen, daß dagegen völlig von Sauerstoff befreites Nickel unwirksam sei. Bedford und E. Erdmann[7]) haben schon früher eine ähnliche Ansicht vertreten. Vgl. dagegen die Angaben von Kelber, B. *54*, 1701 (1921).

An Stelle von Nickel hat auch Ipatiew[8]) **Nickeloxyd** verwandt und Wasserstoff unter hohem Druck einwirken lassen. Er gewann so aus Fluoren *Dekahydro-* und *Perhydrofluoren*, aus Acenaphten *Dekahydro-acenaphten*.

---

[1]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1471 (1912); Hinrichsen und Kempf, B. *45*, 2106 (1912).

[2]) Wieland, B. *45*, 2675 (1912).

[3]) Breteau, C. r. *151*, 1368 (1910).

[4]) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 113 (1921).

[5]) Tetralin-G. m. b. H., D. R. P. 299012, 299013, 324861 (1920); K. Wimmer, D. R. P. 300052 (1920).

[6]) A.-G. f. Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, D. R. P. 298541, 298553, 301275 (1921).

[7]) Bedford und Erdmann, J. pr. *87*, 425 (1913); Erdmann, J. pr. *91*, 469 (1915).

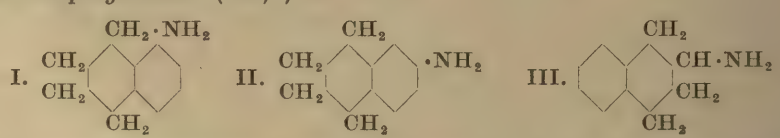
[8]) Ipatiew, B. *42*, 2092 (1909).

8. Hydrierung von Aminen, Phenolen, Aldehyden und Carbonsäuren der Benzolreihe.

Nach der katalytischen Reduktionsmethode von Sabatier gehen einkernige aromatische Amine, die weder mit Natrium und Amylalkohol noch bei Verwendung noch höher siedender Alkohole, wie Octylalkohol, reduzierbar sind, beim Überleiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über 190° heißes Nickel über in ein Gemisch von *Cyclohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH_2$ mit *Dicyclohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ und *Phenylcyclohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nebenprodukten, die wegen Unbrauchbarwerden des Katalysators die Darstellung der Hexahydrobase sehr erschweren. Daneben, und besonders bei 270°, findet Spaltung in Benzol und Ammoniak statt. Ähnlich wird α-Naphtylamin bei 320° zu Naphtalin und Ammoniak reduziert[1]).

Viel bequemer ist die katalytische Hydrierung mittels **Wasserstoff** und kolloidalem **Platin.** Die Reduktion der Aniline zu *Cyclohexylaminen* gelingt so mittels kolloidaler Platinlösung und Gummi arabicum glatt, wenn der Eisessiglösung der Base gleichzeitig etwas konz. Salzsäure zugesetzt wird, wodurch nicht nur eine Beschleunigung der Reaktion erzielt, sondern auch die Bildung von *Dicyclo-hexylamin* etwas zurückgedrängt wird. Im andern Fall entsteht die letztere Base vorwiegend[2]). Nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch Acetanilid zu *Hexahydroacetanilid* hydrieren, freilich nur bei größerer Platinkonzentration und höherer Temperatur (80°). Phenacetin liefert merkwürdigerweise ebenfalls Hexahydroacetanilid und kein hydriertes Phenacetin, während Anisol und Phenetol in die *Cyclohexyläther* übergehen. Anisidin, Phenetidin und die drei Aminophenole liefern wieder unter Entfernung des OH Cyclohexylamin[3]).

Während, wie erwähnt, die Hydrierung der einkernigen Amine nach den älteren Methoden nicht gelingt, ist sie bei den Naphtylaminen mit Hilfe von **Natrium und Amylalkohol** leicht ausführbar, wobei niemals mehr als vier Wasserstoffatome, und auch diese nur in einem Benzolkern, fixiert werden. Die Basen der α-Reihe, also alle α-Naphtylamine und Derivate, geben dabei nur aromatische Tetrahydroverbindungen (I), die β-Naphtylamine neben wenig des aromatischen (II) auch größere Mengen des alicyclischen *Tetrahydronaphtylamins* (III)[4]):



Zur Trennung der letzteren beiden benutzt man die Fähigkeit der alicyclischen Verbindung, im Gegensatz zur aromatischen, mit Kohlensäure aus Äther oder Ligroin fällbare Carbonate zu liefern.

Reduktion von Naphtylamin zu Tetrahydro-naphtylamin. Zu der kochenden Lösung von 15 g Naphtylamin (β) in 170—180 g Amylalkohol gibt man einen Überschuß von Natrium (12 g), gewöhnlich die 1½—2fache Menge, portionsweise hinzu,

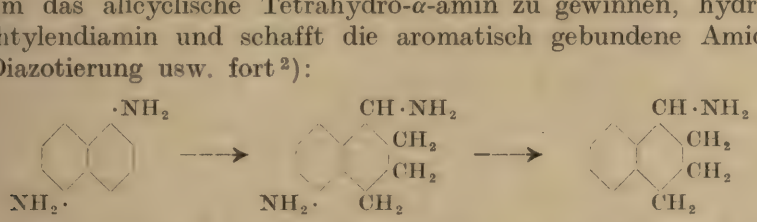
---

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. *138*, 457 (1904); A. ch. [8] *4*, 319 (1905).
[2]) Skita und Berendt, B. *52*, 1519 (1919).
[3]) Skita und Rolfes, B. *53*, 1242 (1920).
[4]) Bamberger und Müller, B. *21*, 850 (1888); Bamberger und Althausse, B. *21*, 1786 (1888); Bamberger und Abrahall, B. *22*, 944 Anm. 2 (1889); Bamberger und Bammann, B. *22*, 951 (1889).

versetzt nach Beendigung der Reaktion mit Wasser, hebt die obere alkoholische Schicht ab, fügt Salzsäure hinzu und destilliert den Amylalkohol ab, bis das salzsaure Salz sich auszuscheiden beginnt. Die in Freiheit gesetzten Basen trennt man nach dem oben angegebenen Prinzip. Bei den α-Verbindungen ist eine solche Trennung wegen der Einheitlichkeit der Base nicht erforderlich.

Statt Natrium und Amylalkohol kann ebensogut **Natrium und Äthylalkohol** und ein hochsiedendes Lösungsmittel, wie z. B. Solventnaphta angewandt werden[1]).

Um das alicyclische Tetrahydro-α-amin zu gewinnen, hydriert man 1,5-Naphtylendiamin und schafft die aromatisch gebundene Amidogruppe durch Diazotierung usw. fort[2]):



Genau ebenso wie die Naphtylamine verhalten sich die beiden Naphtole gegen Natrium und Amylalkohol, α-Naphtol liefert also nur ein aromatisches, β-Naphtol ein aromatisches und ein alicyclisches *Tetrahydronaphtol*, Verbindungen, die teilweise auch aus den entsprechenden Aminen dargestellt werden können[3]).

Nach der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens erhält man aus Phenol bei 190—200° *Hexahydrophenol (Cyclohexanol)* $C_6H_{11}\cdot OH$, dem etwas *Cyclohexanon* $(CH_2)_3\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}>CO$ beigemischt ist, entstanden durch die katalytische Wirkung des Nickels auf den Alkohol. Leitet man das Gemisch, mit Wasserstoff verdünnt, nochmals dampfförmig über Nickel bei 140—150°, so geht das Keton ebenfalls in den Alkohol über. Eine etwaige Trennung läßt sich auch dadurch bewirken, daß das Cyclohexanon eine Bisulfitverbindung gibt. Leitet man das Gemisch von Alkohol und Keton über Kupfer, das auf 300—320° erhitzt ist, so erhält man im wesentlichen unter Wasserstoffabsprengung *Cyclohexanon*. Beide Verbindungen sind so bequem und billig in großen Mengen darstellbar[4]).

Ebenso läßt sich die Hydrierung der drei Kresole bewirken, wobei die *Methylcyclohexanole* bzw. -*hexanone* entstehen[5]). β-Naphtol liefert bei 200° *Dekahydronaphtol*.

Erhitzt man das Nickel auf 270° und leitet Phenoldampf mit Wasserstoff gemischt darüber, so entsteht **Benzol**, nicht Cyclohexan, und ebenso werden die Kresole und Xylenole zu Toluol bzw. Xylolen reduziert. Auch die Dioxybenzole liefern *Benzol*[6]).

Bei der katalytischen Reduktion der Phenole nach Sabatier bilden sich auch noch andere Produkte, so aus Phenol noch neben *Benzol*, *Tetra-* und *Hexahydrobenzol*, aus Kresol *Toluol* und *Hexahydrotoluol*. Eine vollständige Hydrierung scheint wegen der entgegengesetzten Dehydrierung nicht möglich zu sein[7]).

---

[1]) Bayer & Co., D. R. P. 305347, 306724 (1918).

[2]) Bamberger und Müller, B. *21*, 850 (1888); Bamberger und Althausse, B. *21*, 1786 (1888); Bamberger und Abrahall, B. *22*, 944 Anm. 2 (1889); Bamberger und Bammann, B. *22*, 951 (1889).

[3]) Bamberger und Bordt, B. *23*, 215 (1890); Jacobson und Turnbull, B. *31*, 896 (1898).

[4]) Sabatier und Senderens, C. r. *137*, 1025 (1903); C. *1904*, I 279; Vavon und Detrie, C. r. *172*, 1231 (1921).

[5]) Sabatier und Mailhe, C. r. *140*, 350 (1905).

[6]) Sabatier und Senderens, A. ch. [8] *4*, 319 (1905).

[7]) Skita und Ritter, B. *44*, 668 (1911).

Mit großer Leichtigkeit und ziemlich guter Ausbeute läßt sich Phenol an platinierten Platinkathoden **elektrolytisch** zu *Cyclohexanol* reduzieren[1]).

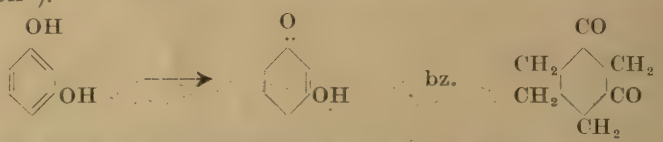
Auf katalytischem Wege läßt sich Phenol auch mit Hilfe von **Platinschwarz und Wasserstoff** in Eisessiglösung zu Cyclo-hexanol reduzieren, wobei etwa 40% des Phenols weiter in *Cyclohexan* übergeführt werden[2]).

Pseudocumenol liefert nach diesem Verfahren *Hexahydro-pseudocumenol* (neben *Trimethyl-cyclohexan*), einen Alkohol, der verschieden ist von dem nach Sabatier aus dem gleichen Pseudocumenol erhältlichen *Oxy-trimethyl-cyclohexan*. Beide Alkohole scheinen stereoisomer zu sein[3]).

Die mehrwertigen Phenole, wie Phloroglucin und Resorcin, sind auch mit Hilfe von **Natriumamalgam** reduzierbar, wobei ersteres in *Hexahydrophloroglucin* (*Phloroglucit*), letzteres in *Dihydroresorcin* übergeht.

Reduktion des Phloroglucins zum Phloroglucit. Man löst 10 g Phloroglucin in 150 g Wasser und behandelt die Lösung mit 400 g 2½%igem Natriumamalgam während 2—3 Stunden, wobei man stetig umschüttelt, gut kühlt und immer mit Schwefelsäure sauer hält. Dann schüttelt man nach der Neutralisation mit Äther aus, wodurch etwas unverändertes Phloroglucin und andere Substanzen entfernt werden, dunstet die wäßrige Lösung im Vakuum ein, zieht wiederholt mit Alkohol aus und destilliert den Alkoholrückstand im Vakuum, wonach 1—2 g *Phloroglucit* aus dem Destillat auskrystallisieren[4]).

Resorcin wird in siedender wäßriger Lösung durch Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure reduziert. Das entstehende *Dihydroresorcin* reagiert aber nicht als Alkohol, sondern teils als Ketoënol, teils als Diketohexamethylen[5]).



Über die Bildung des Chinits vgl. VI, 8 (S. 218).

Für die Hydrierung der Benzolcarbonsäuren liegen folgende Methoden vor. Die Reduktion der Benzoësäure erfolgt nicht durch Jodwasserstoff, da dabei Kohlenwasserstoffe entstehen, wohl aber durch **Natrium** und hochsiedende Alkohole, besonders **Amylalkohol** oder **Caprylalkohol** (Octylalkohol). Sie geht dabei der Hauptmenge nach in *Hexahydro-benzoësäure*, zum kleineren Teil in Tetrahydrosäure über[6]). Beim Behandeln der Säure in Sodalösung mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom erhält man *Tetrahydro-benzoësäure*, die über ihr Bromwasserstoffadditionsprodukt hinweg durch Natriumamalgam in Sodalösung auch in *Hexahydro-benzoësäure* umwandelbar ist[7]).

Die Homologen, z. B. die *Hexahydrotoluylsäuren*, gewinnt man durch wiederholte Behandlung der Toluylsäuren (10 Teile) mit Natrium (50 Teile) und Amylalkohol (500 Teile) unter nachfolgender Zerstörung ungesättigter Anteile durch Permanganat[8]). Für die Oxybenzoësäuren läßt sich genau das gleiche Verfahren verwenden, es genügt aber Äthylalkohol. Die Reduktion gelingt besonders in der m-Reihe und bei allen substituierten m-Oxybenzoësäuren; die *Hexahydro-m-oxybenzoësäuren* werden ebenfalls durch Behandeln mit Permanganat von unveränderter Ausgangssäure und niedriger hydrierten Nebenprodukten befreit. Die Ausbeute beträgt 90—100% der angewandten Oxysäure[9]). m-Oxy-o-toluylsäure liefert ein Gemisch von *cis-* und *trans-1-Methyl-*

[1]) Fichter und Stocker, B. *47*, 2015 (1914).
[2]) Willstätter u. Hatt, B. *45*, 1475 (1912). [3]) Skita, B. *53*, 1792 (1920).
[4]) W. Wislicenus, B. *27*, 358 (1894). [5]) Merling, A. *278*, 28 (1894).
[6]) Markownikoff, B. *25*, 3355 (1892). [7]) Aschan, B. *24*, 1865 (1891).
[8]) Einhorn und Willstätter, A. *280*, 160 (1894).
[9]) Einhorn, B. *28*, Ref. 694 (1895); D. R. P. 81443 (1895).

4-cyclohexanol-2-carbonsäure. Die Versuche, eine p-Oxysäure, die p-Oxy-m-toluylsäure, zu hydrieren, mißlangen[1]).

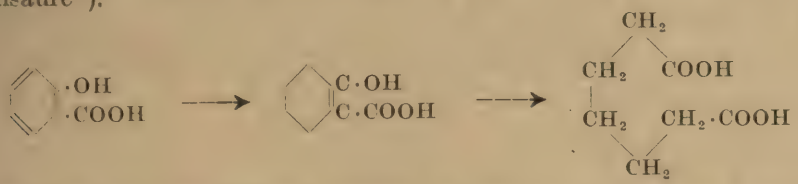
Leicht läßt sich Benzoësäure auf katalytischem Wege mittels **Platinschwarz und Wasserstoff** in Eisessig, in *Hexahydro-benzoësäure* überführen[2]).

2 g reinste Benzoësäure werden in 2 g Eisessig gelöst und mit 0,7 g Platin versetzt; sie absorbierte in 75 Minuten 1250 ccm Wasserstoff (ber. 1220 ccm).

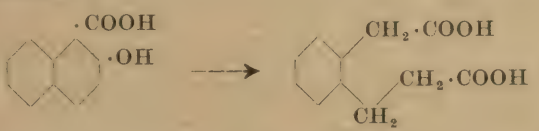
Auch mit Hilfe von kolloidalem Platin läßt sich dieselbe Umwandlung erzielen[3]).

Aus 100 ccm einer kolloidalen Platinlösung, enthaltend 0,145 g Platin und 0,3 g Gummi arabicum, 5 g Benzoësäure „Kahlbaum" und 100 ccm Eisessig wurde eine homogene Mischung hergestellt. Unter 1 Atm. Überdruck nahm diese Lösung in 5 Stunden 2,79 l Wasserstoff auf. Die erhaltene *Hexahydro-benzoësäure* hat den Siedepunkt 229 bis 232.

Reduziert man Salicylsäure mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man nicht Hexahydro-salicylsäure, sondern aus der intermediär entstehenden Tetrahydrosäure durch Wasseranlagerung und Ringsprengung normale Pimelinsäure[4]).



Ein ganz analoges Produkt entsteht aus β-Oxy-α-naphtoësäure, nämlich die *Phenylen-essigpropionsäure*[5]).



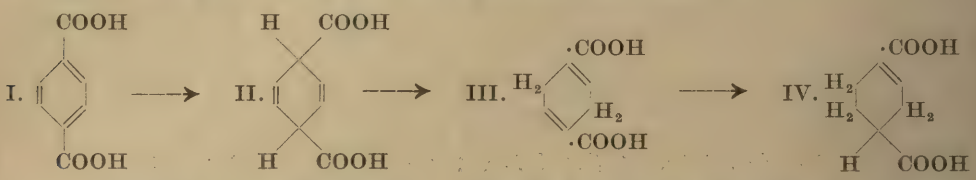
Behandelt man andererseits Anthranilsäure $C_6H_4(\overset{(1)}{NH_2})\cdot\overset{(2)}{COOH}$ mit Natrium (3,2fache Menge) und Amylalkohol (40fache Menge), so entsteht hauptsächlich *Hexahydro-anthranilsäure* $C_6H_{10}(NH_2)\cdot COOH$ neben etwas Pimelinsäure, entstanden aus intermediär gebildeter Salicylsäure, und *Hexahydro-benzoësäure*[6]). p-Amidobenzoësäure liefert dagegen als Hauptprodukt *Hexahydro-benzoësäure* unter Eliminierung der Amidogruppe, neben wenig *Hexahydro-p-aminobenzoësäure*[7]).

Amino- und Oxybenzoësäuren lassen sich katalytisch mittels Platin weit besser als in Eisessig in wäßriger Lösung bzw. Suspension in die Hexahydroverbindungen überführen. 10 g p-Aminobenzoësäure lieferten so quantitativ *Hexahydro-p-aminobenzoësäure*[8]).

Ähnliche Reduktionen und Umwandlungen, wie sie oben bei den doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Säuren angegeben (vgl. 2. und 6.

[1]) Perkin und Meldrum, Soc. *95*, 1876 (1909).
[2]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1476 (1912).
[3]) Skita und Meyer, B. *45*, 3592 (1912).
[4]) Einhorn und Willstätter, B. *26*, 2913 (1893); *27*, 331 (1894).
[5]) Einhorn und Lumsden, A. *286*, 257 (1895).
[6]) Einhorn und Meyenberg, B. *27*, 2466 (1894).
[7]) Einhorn und Meyenberg, B. *27*, 2833 (1894).
[8]) Houben und Pfau, B. *49*, 2296 (1916).

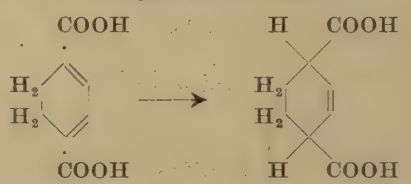
dieser Gruppe), sind schon früher bei der Reduktion der aromatischen Dicarbonsäuren von Baeyer beobachtet worden, deren p-Derivate besonders eingehend untersucht sind. Reduziert man vorsichtig Terephtalsäure (I), so erhält man zuerst daraus $\Delta^{2,5}$-*Dihydro-terephtalsäure* (II):



Reduktion der Terephtalsäure. Eine schwach alkalische Lösung der Säure (4,2 g) wird verdünnt bis zum Gewicht von 60 g, mit Kohlendioxyd gesättigt, im Kältegemisch bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt und darauf mit 60 g 3%igem Natriumamalgam in kleinen Stücken auf einmal versetzt unter fortwährendem Umschütteln, Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen auf den Gefrierpunkt. Nach beendeter Reaktion (½ Stunde) wird durch Schwefelsäure die neue Säure krystallinisch gefällt und von Äther ohne Trübung aufgenommen. Sie entsteht in zwei stereoisomeren Formen.

Wird bei der Darstellung nicht sorgfältig gekühlt und Kohlensäure eingeleitet, so findet durch die Natronlauge eine Umlagerung der $\Delta^{2,5}$-Säure in die $\Delta^{1,4}$-*Dihydrosäure* statt (s. oben Formel III), so daß eine doppelt α-β-ungesättigte Säure entsteht. In der Siedehitze wird diese Säure durch Natriumamalgam gleich weiter reduziert zur Δ^{1}-*Tetrahydrosäure* (Formel IV oben), die nur sehr schwer in die *Hexahydro-terephtalsäure* überführbar ist, am besten durch Reduktion des Bromwasserstoff-anlagerungsproduktes.

Ganz analog geht die $\Delta^{1,3}$-Dihydro-terephtalsäure bei vorsichtig geleiteter Reduktion in die Δ^{2}-*Tetrahydrosäure* über[1]):



Die nur schwer weiter reduzierbare Δ^{1}-Tetrahydro-terephtalsäure läßt sich (als Ester) sehr leicht in ätherischer Lösung durch **Wasserstoff** bei Gegenwart von **Palladiumschwarz** katalytisch zum *cis-Hexahydro-terephtalester* reduzieren, wobei nebenher durch einen katalytischen Oxydationsprozeß etwas Terephtalester entsteht. Platinschwarz soll in diesem Falle gar nicht oder bedeutend langsamer wirken[2]).

Darstellung von Palladiumschwarz. *1. Methode. 2 g Palladiumammoniumchlorid wird in 1 l Wasser gelöst, mit 24 g Ameisensäure (1,2) und unter Erwärmen mit 50 ccm 20%iger Kalilauge versetzt. Das Palladium fällt als schwammige Masse aus, die sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird*[1]).

2. Methode. 100—150 ccm einer HCl-haltigen Lösung aus 4,25 g Palladium werden mit 50 ccm 33%igem Formaldehyd vermischt, auf —10° abgekühlt und unter starkem Rühren mit 100 g 50%iger Kalilauge in 10 Minuten versetzt. (Temperatur 0—3°). Man erwärmt noch ¼ Stunde auf 60°, wobei Entfärbung der Flüssigkeit eintritt und das Palladium sich klar absetzt[3]).

---

[1]) Baeyer, A. *251*, 281, 290, 306 (1889); A. *269*, 189 (1892).
[2]) Zelinsky und Glinka, B. *44*, 2305 (1911).
[3]) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 123, 137 (1921).

Nach neueren Untersuchungen lassen sich die zweibasischen aromatischen Säuren in Eisessig mittels **Platinschwarz und Wasserstoff** ebenfalls direkt hydrieren. o-Phtalsäure liefert nur die maleïnoide *Hexahydro-phtalsäure*, die p-Säure in Eisessigsuspension etwa gleiche Teile der *cis-* und *trans-*Säure, die Isophtalsäure vorwiegend die *cis*-Form. Phtalimid gibt *Hexahydrophtalimid*, Naphtalsäure *Tetrahydro-naphtalsäure*. Phtalsäureanhydrid läßt sich nur durch **sauerstoffhaltiges Platin** reduzieren, das während des Prozesses öfter durch Sauerstoff aktiviert werden muß. Die Produkte sind *Hexahydrophtalid*, *Hexahydro-o-toluylsäure* und *cis-Hexahydro-phtalsäure*[1]). p-Toluylsäure liefert übrigens ebenso reduziert fast nur die flüssige *Hexahydro-toluylsäure*. Noch schwieriger und nur durch einen großen Überschuß sauerstoffhaltigen Platins hydrierbar erwiesen sich die o-Benzylbenzoësäure und die o-Naphtoylbenzoësäure, sowie die Stoffe, die selbst auf das Platin sauerstoffentziehend einwirken, wie z. B. Thiophen[2]).

Auch die Hydrierung des Benzolkerns im Benzaldehyd, Benzophenon und anderen Verbindungen gelingt nach der katalytischen Hydrierungsmethode mittels kolloidalen Platins und Wasserstoff, wenn die CHO- bzw. CO-Gruppen in geeigneter Weise geschützt werden. Um z. B. Benzaldehyd in *Hexahydro-benzaldehyd* zu verwandeln, führt man ihn zunächst in Benzalanilin und dies in Benzylanilin über. Letzteres liefert, katalytisch hydriert, leicht *Dodekahydro-benzylanilin*, das durch Permanganat in Aceton oxydiert (Oxyd. Gr. IV, 4) in Dodekahydro-benzalanilin übergeht. Spaltung mit Säuren führt dann zum *Hexahydro-benzaldehyd*. Ähnlich wird *Hexahydrobenzophenon*, *Hexahydro-phenylacetaldehyd* u. a. gewonnen[3]).

Benzalaceton, katalytisch mittels Platin hydriert, liefert *Cyclohexylbutanol*[4]).

9. Hydrierung heterocyclischer Verbindungen.

Die Hydrierung stickstoffhaltiger Ringsysteme gelingt am besten nach der von Ladenburg ausgebildeten Methode der Reduktion mit metallischem **Natrium und absolutem Alkohol.**

Reduktion des Pyridins zum Piperidin. Man löst z. B. 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und läßt ziemlich rasch einen großen Überschuß von Natrium (75 g) darauf einwirken, ev. unter Nachgießen von Alkohol. Dann fügt man Wasser hinzu und destilliert die Hydrobase ab, die in vorgelegter Salzsäure aufgefangen werden kann. Die Ausbeute ist oft theoretisch, z. B. beim *Piperidin*. Zuweilen muß die hydrierte sekundäre Base in die Nitrosoverbindung übergeführt und diese von nicht hydrierter Base getrennt und durch Salzsäure wieder zerlegt werden[5]).

Ebenso lassen sich Methyl-, Äthyl-, Propylpiperidine darstellen.

Behandelt man halogenierte Pyridine mit Natrium und Alkohol, so findet neben der Hydrierung Elimination des Halogens statt. α-Chlorpyridin geht in *Piperidin* über[6]).

Auch durch **Elektrolyse** in verdünnt schwefelsaurer Lösung können die Pyridinbasen mit guter Ausbeute hydriert werden[7]). Nimmt man die Re-

[1]) Willstätter und Jaquet, B. *51*, 767 (1918).
[2]) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 123, 137 (1921).
[3]) Skita, B. *48*, 1685 (1915). [4]) Vavon, C. r. *154*, 1705 (1912).
[5]) Ladenburg, B. *17*, 388 (1884); A. *247*, 51 (1888).
[6]) O. Fischer, B. *32*, 1299 (1899).
[7]) Ahrens, B. *29*, 1122 (1866); Merck, D. R. P. 90308 (1897), 104664 (1899).

duktion an Bleikathoden vor, so bildet sich neben viel *Piperidin* auch *α,α*- und *γ,γ-Dipiperidyl*[1]). Nach demselben Verfahren kann die Chelidamsäure (*γ*-Pyridon-*α,α*-dicarbonsäure) leicht auch zur *4-Oxypiperidin-2,6-dicarbonsäure* reduziert werden[2]), dagegen geht 4-Oxypyridin (*γ*-Pyridon) so kaum in *4-Oxypiperidin* über, das aber mit Natrium und Alkohol leicht erhalten werden kann[3]).

Auf katalytischem Wege gelingt die Hydrierung des Pyridins glatt mit Hilfe von **kolloidalem Platin** und **Wasserstoff**[4]) oder durch **Platinmohr** in Eisessig[5]).

Die Alkine werden ohne Entfernung der Hydroxylgruppe in solche der Piperidinreihe übergeführt, so geht das sogenannte *α*-Lutidylalkin $C_5H_4N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ (13 g) in der zehnfachen Menge Alkohol durch Natrium (50 g) in *ω-Oxy-α-isopropylpiperidin* $C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ über[6]). Die Reduktion der Carbinolgruppe darin ohne Wasserstoffaddition an den Pyridinkern gelingt durch Kochen mit **Jodwasserstoffsäure** (127°) **und** etwas **Phosphor** und nachfolgende Behandlung der Lösung mit Zinkstaub, wobei man *α-Isopropylpyridin* erhält[7]).

Sind in den Seitenketten Doppelbindungen vorhanden, die dem Pyridinkern direkt benachbart sind, so werden sie nach der ersten Methode ebenfalls reduziert. *α*-Propenylpyridin („Allylpyridin") $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot CH_3$ liefert nahezu quantitativ inaktives *Coniin*[8]) $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Stilbazol $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ geht in *Stilbazolin* $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ über, das über die Nitrosoverbindung gereinigt werden muß[9]).

Die Hydrierung nach der Methode von Sabatier und Senderens versagt, Pyridin wird zu einem *Amylamin* aufgespalten. Bei 220° tritt sogar *Pentan* auf[10]).

Partielle Hydrierung des Pyridinringes erfolgt bei gewissen Carbonestern durch **Aluminiumamalgam** leicht in wasserhaltigem Äther, unter Bildung von *Dihydroverbindungen*, so beim Dimethyl-cinchomeronsäureester, Collidindicarbonester, Lutidindicarbonester, Phenyl-lutidindicarbonester, nicht aber beim 2-Methyl-6-phenylcinchomeronester. Bei der Lutidinverbindung findet dabei die Bildung eines leicht zerfallenden bimolcularen Produktes statt[11]).

Die Carbonsäuren des Pyridins lassen sich nach dem Ladenburgschen Verfahren leicht vollständig hydrieren.

Reduktion der Nicotinsäure. Man löst z. B. 10 g Nicotinsäure in 500 g absolutem Alkohol und reduziert in der Siedehitze mit 46 g Natrium. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit konzentrierter Salzsäure, saugt vom Kochsalz ab, dampft im Vakuum ein und entzieht dem Rückstand das Chlorhydrat der *Nipecotinsäure* durch absoluten Alkohol. Ausbeute 80%[12]).

---

[1]) Emmert, B. *46*, 1716 (1913).
[2]) Emmert und Herterich, B. *45*, 661 (1912).
[3]) Emmert und Dorn, B. *48*, 687 (1915).
[4]) Skita und Meyer, B. *45*, 3592 (1912).
[5]) Emmert, D. R. P. 292456 (1916); Heß, Merck und Uibrig, B. *48*, 1908 (1915). [6]) Ladenburg und Adam, B. *24*, 1674 (1891).
[7]) Königs und Happe, B. *35*, 1345 (1902).
[8]) Ladenburg, B. *19*, 2579 (1886). [9]) Baurath, B. *21*, 822 (1888).
[10]) Sabatier und Mailhe, C. r. *144*, 784 (1907).
[11]) Mumm und Beth, B. *54*, 1591 (1921).
[12]) Ladenburg, B. *25*, 2768 (1892).

Hydrierte Dicarbonsäuren werden genau so gewonnen, nur daß man zweckmäßig die salzsauren Salze durch Behandeln mit Nitrit erst in Nitrosamine überführt und diese dann in Lösung durch Erwärmen mit gasförmiger Salzsäure zerlegt. Cinchomeronsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ gibt *Hexahydro-cinchomeronsäure*[1]) $C_5H_9N(COOH)_2$. Über *Hexahydro-chinolinsäure* vgl. Besthorn[2]).

Die Hydrierung der Pyridincarbonsäuren erfolgt mit weit besserer Ausbeute auf katalytischem Wege mit **kolloidalem Platin und Wasserstoff**[3]). Nicotinsäure geht so quantitativ in *Nipecotinsäure* über.

Die Hydrierung des Pyridinrings im Chinolin und Isochinolin gelingt gut nur bei Verwendung von Natrium und ganz absolutem Alkohol, andernfalls lassen die Ausbeuten an *Tetrahydro-chinolin* zu wünschen übrig[4]). Besser gelingt die Reduktion beider Basen mit Hilfe von **Zinn und Salzsäure** besonders bei Wiederholung des Verfahrens. Man löst 1 Teil Chinolin in 30 Teilen starker Salzsäure, trägt allmählich 3—3½ Teile Zinn ein, verjagt die Salzsäure und destilliert mit Natronlauge im Dampfstrome.

Die Trennung von Chinolin und Tetrahydrobase gelingt, wenn man in die trockne ätherische Lösung der Basen Salzsäuregas einleitet und die Fällung aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert[5]).

Die Homologen werden noch glatter reduziert, ebenso gelingt die Reduktion von Chinolincarbonsäuren auf demselben Wege, z. B. der Cinchoninsäure $C_9H_6N \cdot COOH$ zur *Tetrahydro-γ-chinolincarbonsäure*[6]).

Zink und Salzsäure ruft die Bildung einer dimolekularen Dihydroverbindung hervor, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Aus Chinaldin entsteht sog. *Dihydro-chinaldin*[7]).

Glatt läßt sich Chinolin auf katalytischem Wege hydrieren. Mit **Nickel und Wasserstoff** bildet sich aus Chinolin zwischen 160 und 180° in guter Ausbeute *Tetrahydro-chinolin*[8]). Mit Hilfe von **kolloidalem Platin** in Eisessiglösung kann man beliebig *Tetra-* oder *Dekahydrochinolin* gewinnen[9]). Auch viele Alkaloide sind in ähnlicher Weise hydrierbar und zwar mit kolloidalem **Palladium** und **Wasserstoff** bei Überdruck in saurer Lösung. Strychnin und Brucin liefern *Dihydrostrychnin* und *-brucin*, Morphin und Codein *Dihydromorphin* und *-codein*, Chinin und Cinchonin ebenfalls *Dihydroverbindungen*[10]).

Bei den beiden letzteren Alkaloiden handelt es sich jedenfalls um die Auflösung der olefinischen Bindungen.

Cinchonin und Cinchotin nehmen bei elektrolytischer Reduktion an präparierten Bleikathoden bei gleichzeitigem Übergang der Gruppe CHOH in CH_2 nur zwei H-atome im Pyridinring auf, es entsteht z. B. *Dihydrodesoxy-cinchonin*. Erst **Natrium und Amylalkohol** lassen das *Tetrahydro-*

---

[1]) Königs, B. *28*, 3149 (1895). [2]) Besthorn, B. *28*, 3151 (1895).

[3]) Heß und Wissing, B. *48*, 1909 (1915); Heß und Leibbrandt, B. *50*, 386 (1917); *51*, 819 (1918).

[4]) Bamberger und Williamson, B. *27*, 1465 Anm. 1 (1894); *26*, 1209 (1893).

[5]) Wischnegradsky, B. *13*, 2400 (1880); Hoffmann und Königs, B. *16*, 728 (1883); Hoogewerff und Dorp, R. *5*, 310 (1886); Wedekind und Oechslen, B. *36*, 1161, Anm. 3 (1903). [6]) Weidel, M. *2*, 29 (1881).

[7]) Heller, B. *47*, 2893 (1914). [8]) Darzens, C. r. *149*, 1001 (1909).

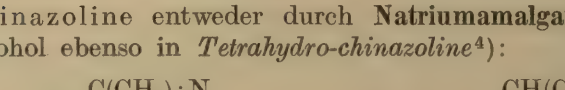
[9]) Skita und Meyer, B. *45*, 3593 (1912).

[10]) Skita und Franck, B. *44*, 2862 (1911).

derivat entstehen[1]). Colchicin läßt sich durch Wasserstoff und kolloidales Palladium in *Tetrahydro-colchicin* überführen[2]).

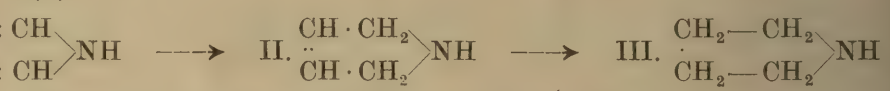
Chinoxaline werden durch **Natrium** und **Alkohol** (achtfache theoretische Menge Na) in *Tetrahydro-chinoxaline* umgewandelt[3]):

Chinazoline entweder durch **Natriumamalgam** oder Natrium und Amylalkohol ebenso in *Tetrahydro-chinazoline*[4]):



Um Pyrrol (I) zu reduzieren, bedient man sich des **Zinkstaubs** und 90%iger **Essigsäure** unter Zusatz einiger Tropfen **Platinchloridlösung,** wobei die Reduktion nur bis zum *Dihydropyrrol* (II) (*Pyrrolin*) geht[5]). Für die Homologen ist **Zinkstaub und Salzsäure** gut verwendbar[6]).

Erhitzt man Pyrrolin weiter mit der fünffachen Menge **Jodwasserstoffsäure** (1,7) und ½ Teil **rotem Phosphor** auf 240—250°, so erhält man *Pyrrolidin* (III)[7]).



Leitet man Pyrroldampf mit Wasserstoff gemischt über auf 180—190° erhitztes Nickel, so entstehen 25% *Pyrrolidin*[8]). Besser scheint die Reduktion des Pyrrols durch Platinschwarz und Wasserstoff zu gelingen, wobei direkt *Pyrrolidin* entsteht[9]). Freilich muß das Pyrrol von ganz besonderer Reinheit sein, um reduziert werden zu können.

Durch Palladiumschwarz und Wasserstoff scheint eine vollständig glatte Reduktion zu Pyrrolidin möglich zu sein[10]).

Zahlreiche Pyrrolderivate lassen sich mit Hilfe der katalytischen Reduktionsmethode in Pyrrolidine umwandeln. Pyrryl-propanol $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ z. B. geht in Eisessig durch Wasserstoff und Platinschwarz in *Pyrrolidyl-propanol* $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ über, Pyrryläthanol $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ebenso in *Pyrrolidyl*-äthanol. Auch durch **Natrium und Alkohol** sind Pyrrolkörper hydrierbar, so α-Acetyl- und α-Propionylpyrrol, die dabei in die entsprechenden *Pyrrolidinalkohole* übergehen[11]).

---

[1]) Freund und Bredenberg, A. *407*, 43 (1915).
[2]) Hoffmann-La Roche, D. R. P. 279999 (1914).
[3]) Merz und Ris, B. *20*, 1196 (1887).
[4]) Bischler und Howell, B. *26*, 1384 (1893); Gabriel, B. *36*, 811 (1903); Wilkendorf, B. *52*, 609 (1919).
[5]) Ciamician und Dennstedt, B. *16*, 1536 (1883); B. *34*, 3952 (1901).
[6]) Knorr und Rabe, B. *34*, 3491 (1901).
[7]) Ciamician und Magnaghi, G. *15*, 483 (1885).
[8]) Padoa, C. *1906*, I, 1436, R. A. L. [5] *15*, I, 219 (1906).
[9]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1477 (1912); Heß, B. *46*, 3121 (1913).
[10]) Heß, B. *46*, 4110 Anm. 2 (1913).
[11]) Heß, B. *46*, 3120ff. (1913); Heß, Merck und Uibrig, B. *48*, 1893 (1915)ff.; Heß, B. *52*, 988 (1919).

Die Hydrierung des N-Methylpyrroldiessigesters zu *N-Methylpyrrolidindiessigester* gelingt aber nicht durch die gewöhnliche Behandlung mit Platin in Eisessig, sondern erst nach wiederholter Aktivierung des Platins durch Sauerstoff[1]). (Vgl. XIII, 8.)

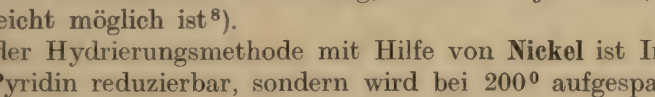
Pyrrol-α-carbonsäure ließ sich bisher nicht zur Pyrrolidincarbonsäure reduzieren, doch gelang die Überführung in *Pyrrolincarbonsäure*, und zwar am besten in Form des Amids durch Einwirkung von **Phosphoniumjodid und konz. Jodwasserstoffsäure**[2]).

Die Pyrazole, besonders die N-Phenylpyrazole, werden durch **Natrium und Alkohol** glatt zu *Pyrazolinen* hydriert, nicht zu Pyrazolidinen, dagegen sind Pyrazolincarbonsäuren durch **Natriumamalgam** bis zu *Pyrazolidincarbonsäuren* reduzierbar[3]).

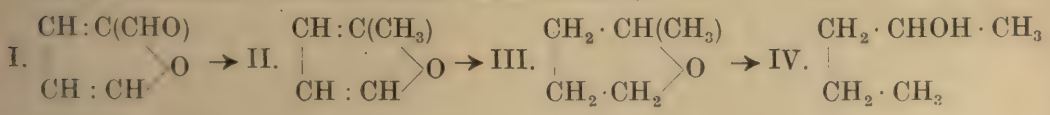
Imidazol und seine Homologen konnten bisher nicht direkt in Hydroderivate übergeführt werden, doch ist Diphenyl-glyoxalon durch **Natrium und Alkohol** hydrierbar, wobei zwei isomere Dihydroderivate entstehen[4]).

Substituierte Indole lassen sich durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure in *Hydroindole* überführen, auch mit **Zinn und Salzsäure** gelingt die Reduktion gut. Die reduzierten Basen werden dann aus alkalischer Lösung im Dampfstrom übergetrieben. 2,3-Dimethylindol liefert so *Dihydro-dimethylindol*[5]), Methylketol *Dihydro-methylketol*[6]). Das auf die angegebene Weise nicht gewinnbare *Dihydro-indol* selbst entsteht durch **elektrolytische Reduktion** an Bleikathoden in konz. schwefelsaurer Lösung aus Indol in einer Ausbeute von ca. 30%. Nach demselben Verfahren lassen sich auch Homologe mit z. T. noch besserem Erfolge gewinnen[7]). Noch einfacher entsteht *Dihydroindol* bei der katalytischen Hydrierung mittels Platinschwarz in Eisessig, neben *Perhydroindol*, deren Trennung aber leicht möglich ist[8]).

Nach der Hydrierungsmethode mit Hilfe von **Nickel** ist Indol ebensowenig wie Pyridin reduzierbar, sondern wird bei 200° aufgespalten und zu o-Toluidin reduziert[9]).



Behandelt man Furfurol (I) ebenso, so geht es bei 190° in *Furfurylalkohol* über, dieser bei weiterer Behandlung nach demselben Verfahren in *α-Methylfuran* (II), *Tetrahydro-methylfuran* (III) und *Methyl-n-propylcarbinol* (IV)[10]); nebenher entsteht auch *Furan* selbst[11]).



---

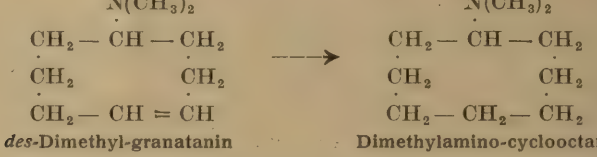
[1]) Willstätter und Bommer, A. *422*, 26 (1921).
[2]) E. Fischer und Gerlach, B. *45*, 2453 (1912).
[3]) Buchner, A. *273*, 214 (1893); Darapsky, B. *46*, 863 (1913).
[4]) H. Biltz, A. *391*, 169 (1912). [5]) E. Fischer, A. *242*, 371 (1887).
[6]) Jackson, B. *14*, 883 (1881).
[7]) Carrasco, G. *38*, II, 301 (1908); v. Braun und Sobecki, B. *44*, 2158 (1911).
[8]) Willstätter und Jaquet, B. *51*, 777 (1918).
[9]) Carrasco u. Padoa, C. *1906*, II, 683. [10]) Padoa u. Ponti, C. *1907*, I, 570.
[11]) Pringsheim und Noth, B. *53*, 114 (1920).

Furan wird in ähnlicher Weise reduziert und aufgespalten zu *Tetrahydrofuran* (20%) neben etwas *n-Butylalkohol*[1]).

Bei der katalytischen Hydrierung der Brenzschleimsäure mittels Wasserstoff und kolloidalem Palladium wurde leicht *Tetrahydrobrenzschleimsäure* (*Tetrahydrofuran-α-carbonsäure*) erhalten[2]) und ebenso läßt sich Furfuralkohol bequem in *Tetrahydrofurfuralkohol* überführen, besonders wenn er unverdünnt mit **Palladium-Tierkohle** (nach Mannich[3]) und Wasserstoff geschüttelt wird. Auch Furfurol wird auf diese Weise in der Hauptsache zu Tetrahydrofurfuralkohol reduziert[4]). Gewisse Furfurolderivate, wie Furalpäonol u. a. sollen dagegen so nicht im Furanring hydriert werden[5]).

10. Reduktion ungesättigter Amine.

Amine mit ungesättigten Gruppen lassen sich durch **Natrium und Alkohol** nur selten (vgl. Red. XIII, 9, S. 282) zu gesättigten Aminen reduzieren. In den meisten Fällen versagt die Methode, ebenso wie die von Sabatier und Senderens, so beim *des*-Dimethylgranatanin, Tropidin und dem sogenannten Dimethylpiperidin. Hier gelingt es indessen nach der Fokinschen Methode (vgl. Red. XIII, 6, S. 270) mittels **Platinmohr und Wasserstoff** bei deren Einwirkung auf die unverdünnte Substanz die genannten ungesättigten Basen glatt zu reduzieren und zwar zu *Dimethylaminocyclooctan*, *Tropan* und *1-Dimethylaminopentan*[6]).



Auch quartäre Ammoniumsalze mit ungesättigten Gruppen sind weder in saurer Lösung durch Zinn und Salzsäure, noch in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam reduzierbar. Chinolinjodallylat z. B. geht nur in N-Allyltetrahydrochinolin über[7]), andere wie die Trialkyl-styrylammoniumchloride z. B. $(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)Cl$ werden in *Trialkylamin* und *Phenylpropylen* $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ gespalten[8]).

Die ungesättigte Gruppe in den Chinaalkaloiden läßt sich auf katalytischem Wege durch kolloidales **Palladium und Wasserstoff** leicht reduzieren[9]), auch durch die Einwirkung von **Palladium und Ameisensäure**[10]) (vgl. XIII, 6) oder fein verteiltes **Nickel und Wasserstoff**[11]).

---

[1]) Bourguignon, C. *1908*, I, 1630; vgl. auch Douris, C. r. *157*, 722 (1913).
[2]) Wienhaus und Sorge, B. *46*, 1927 (1913).
[3]) Mannich, B. pharm. *26*, 37 (1916).
[4]) Wienhaus, B. *53*, 1656 (1920).
[5]) Bargellini und Martegiani, C. 1913, I, 295.
[6]) Willstätter und Waser, B. *43*, 1176 (1910).
[7]) Wedekind, B. *35*, 183 (1902); *36*, 3791 Fußnote 2 (1903).
[8]) Emde, B. *42*, 2590 (1909).
[9]) Zimmer & Co., D. R. P. 234137 (1911).
[10]) Zimmer & Co., D. R. P. 267306 (1913).
[11]) Kelber, B. *49*, 55 (1916).

XIV. Addition von Wasserstoff an C : N, Reduktion von Aldimen, Oximen, Hydrazonen usw.

1. Reduktion von Aldimen, Anilen, Hydrazonen, Semicarbazonen unter Anlagerung von Wasserstoff.

2. Reduktion von Phenylhydrazonen unter Spaltung zu primären Aminen. (S. 289.)

3. Reduktion von Oximen zu Aminen und Ketiminen. (S. 290.)

1. Reduktion von Aldimen, Anilen, Phenylhydrazonen, Semicarbazonen unter Anlagerung von Wasserstoff.

Die Produkte, die durch Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak oder Aminen entstehen, im einfachsten Falle von Formaldehyd mit Ammoniak, lassen sich in sehr verschiedener Weise zu Aminen reduzieren. Die Technik hat sich in erster Linie der **elektrolytischen Reduktion** bedient und zwar gelingt diese in schwefelsaurer, salzsaurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung. Sie führt beim Hexamethylen-tetramin zum *Methylamin*, beim Äthylidenimin $C_6H_{15}N_3$ zum *Äthylamin*, beim Äthyliden-äthylamin zum *Diäthylamin*, beim Anhydro-formaldehyd-anilin zum *Methylanilin*, beim Benzalanilin zum *Benzylanilin*[1]).

Die Addition vonWasserstoff an die Gruppe CH : N oder C : N findet auch sehr leicht statt durch die Einwirkung von **Natrium und Alkohol** oder von **Natriumamalgam.**

Man löst z. B. 20 g Benzalanilin $C_6H_5 \cdot CH : NC_6H_5$ in 100 g absolutem Alkohol, erhitzt mit 10 g Natrium eine Stunde auf dem Wasserbade und fällt das *Benzylanilin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ mit Wasser aus. Ausbeute 15 g. Ebenso lassen sich die Homologen und Derivate reduzieren[2]).

Auch die aldimähnlichen Kondensationsprodukte der aromatischen Aldehyde mit Ammoniak, die Hydrobenzamide, können in der gleichen Weise reduziert werden. Hydrobenzamid gibt viel *Dibenzylamin* neben wenig *Monobenzylamin*, Basen, die auch durch elektrolytische Reduktion erhalten werden[2])[3]).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH : N \\ C_6H_5 \cdot CH : N \end{matrix} \diagdown CH \cdot C_6H_5 + 6\,H = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_5$$

Oft gibt Natriumamalgam unter sonst gleichen Bedingungen bessere Ausbeute, z. B. beim o-Oxybenzalanilin[4]).

Hydrobenzamid läßt sich in wasserfreien Lösungsmitteln durch sehr aktives **Nickel und Wasserstoff** bei 15—18° fast glatt zu *Benzylamin* und *Benzalbenzylamin* reduzieren, welch letzteres durch Säuren leicht in Benzaldehyd und Benzylamin zerfällt (Verfahren zur Darstellung von Benzylamin)[5]).

Auch aliphatische Aldime sind durch Natrium und Alkohol mit recht guter Ausbeute in sekundäre Amine umwandelbar.

---

[1]) Knudsen, D. R. P. 143197 (1903); B. *42*, 3994 (1909); Höchster Farbwerke, D. R. P. 148054 (1904); Böhringer & Söhne, D. R. P. 175071 (1906); Brand, B. *42*, 3460 (1909). [2]) O. Fischer, A. *241*, 330 (1887).

[3]) Brand, Z. El. *18*, 745 (1912). [4]) Emmerich, A. *241*, 344 (1887).

[5]) Mignonac, C. r. *171*, 1148 (1920).

Isobutylidenmethylamin $C_3H_7 \cdot CH : NCH_3$ liefert 60% Ausbeute an *Isobutylmethylamin* $C_4H_9 \cdot NH \cdot CH_3$ u. a. m.[1]).

Anile sind auch leicht durch **Zinkstaub und Natronlauge** zu sekundären Basen reduzierbar. Anhydro-formaldehyd-anilin und -toluidin liefern so *Methylanilin* und *Methyl-toluidin*[2]), Phenylimino-campher ebenso in ätherischer Lösung *Phenylamino-campher*[3])

Zu letzterer Reaktion kann auch **Zinkstaub und Eisessig** verwandt werden.

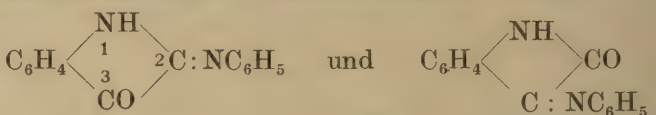
Sehr viel langsamer gelingt die Reduktion durch Erhitzen mit Natriumamylat. Benzalanilin wird durch 18-stündiges Kochen damit in *Benzylanilin* verwandelt[4]).

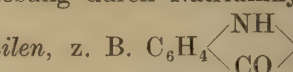
In sehr eleganter und glatter Weise lassen sich Anile katalytisch reduzieren beim Einleiten von **Wasserstoff** in eine mit **Palladiumschwarz** versetzte ätherische Lösung. So geht z. B. o-Veratryliden-homopiperonylamin schon nach 1½ Stunden in *o-Veratryl-homopiperonylamin* über[5]):

$$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$$
$$\rightarrow (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$$

Die Reduktion der Schiffschen Basen kann auch mit Hilfe von **Nickel** und **Wasserstoff** katalytisch bei 200—220° vorgenommen werden. Neben dem sekundären Amin entstehen aber auch Spaltungs- und Zersetzungsprodukte[6]). Auch die aus Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak entstehenden Kondensationsprodukte lassen sich in gleicher Weise, aber schon bei Zimmertemperatur, durch Nickel und Wasserstoff in ein Gemisch von primären und sekundären Basen verwandeln[7]).

Die Anile des Isatins, die Farbstoffcharakter haben,



lassen sich in alkoholisch-alkalischer Lösung durch **Natriumhydrosulfit** sehr leicht zu den entsprechenden *Leukoanilen*, z. B.  reduzieren. Durch **Schwefelammonium** wird das Isatin-2-anil sofort in *Indoxyl* verwandelt[8]).

Aldazine, z. B. Benzaldazin, sind durch partielle Reduktion mit zwei Atomen Natrium in Form von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bei 30° zu *Benzylbenzalhydrazonen* reduzierbar. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich die reduzierte Verbindung ab[9]). Vgl. hierzu Red. Gr. XXI, 4.

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5.$$

---

[1]) R. Stoermer und Frhr. v. Lepel, B. *29*, 2110 (1896).
[2]) Geigy & Co., D. R. P. 75854; Schering, D. R. P. 211869 (1909).
[3]) Forster und Thornley, Soc. *95*, 942 (1909).
[4]) Diels und Rhodius, B. *42*, 1072 (1909).
[5]) Ad. Kaufmann und Müller, B. *51*, 126 (1918).
[6]) Mailhe, Bl. [4] *25*, 321 (1919); C. *1920*, I, 565; C. r. *172*, 280 (1921).
[7]) Mignonac, C. r. *172*, 223 (1921).
[8]) Pummerer und Göttler, B. *43*, 1376 (1910).
[9]) Wohl und Österlin, B. *33*, 2738 (1900).

Längeres Kochen mit überschüssigem Natriumamalgam ruft die Bildung von *Dibenzyl-hydrazin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ hervor[1]).

Auch das Benzalhydrazon ist, wenn auch schwieriger, durch Natriumamalgam zum *Benzylhydrazin* reduzierbar[2]):

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$$

und ebenso gelingt dies mit aliphatischen Hydrazonen, z. B. Glyoxylsäuresemicarbazon, wobei *Hydrazino-essigsäure* entsteht[3]):

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH + H_2 + H_2O = NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + NH_3 + CO_2.$$

Benzophenonhydrazon $(C_6H_5)_2 \cdot C : N \cdot NH_2$ wird durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu *Benzhydryl-hydrazin* $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot NH_2$ reduziert und Benzophenon-ketazin ebenso zu *Dibenzhydryl-hydrazin* $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. Ähnlich verhalten sich die Hydrazone des Michlerschen Ketons und des Fluorenons[4]).

Es ist bemerkenswert, daß Hydrazone in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam nicht zu Aminen gespalten (vgl. 2), sondern nur zu Hydrazinen reduziert werden. Weitere Beispiele dafür sind folgende:

Darstellung von β-Benzylphenylhydrazin aus Benzalphenylhydrazon. 50 g Benzaldehydphenylhydrazon werden in 600 ccm siedendem Alkohol mit 850 g 3%igem Natriumamalgam 12—15 Stunden lang unter Einleiten von Kohlensäure reduziert. Man erhält das sich leicht an der Luft wieder oxydierende Hydrazin in einer Ausbeute von 80—85% der Theorie[5]).

Glyoxylsäurephenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH$ wird ebenso in *Phenylhydrazido-essigsäure* umgewandelt[6]).

Ebenso liefern Hydrazone mit **Natrium und Alkohol** *Hydrazine*, z. B. Thujylidenhydrazon $C_{10}H_{16} : N \cdot NH_2$ *Thujylhydrazin* $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot NH_2$[7]).

Auch Semicarbazone kann man so zu *Semicarbaziden* reduzieren, allerdings nur, wenn mit der Gruppe C : N ein aromatischer Rest verbunden ist. Benzaldehyd-semicarbazon geht in alkoholischer Lösung durch 5%iges Natriumamalgam in der Wärme mit 65—70% Ausbeute in *Benzyl-semicarbazid* $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ über[8]).

In ähnlicher Weise, wie die Anile werden auch die sogen. Nitrene durch Natriumamalgam reduziert. Das Tetraphenyl-N-phenylnitren geht in *Dibenzhydryl-anilin* über[9]).

$$C_6H_5N\begin{cases} C(C_6H_5)_2 \\ C(C_6H_5)_2 \end{cases} \longrightarrow C_6H_5N\begin{cases} CH(C_6H_5)_2 \\ CH(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

2. Reduktion von Phenylhydrazonen unter Spaltung zu primären Aminen.

Von nicht unerheblicher Bedeutung für die Darstellung primärer Amine ist die von Tafel ausgearbeitete Methode der Spaltung von Phenylhydrazonen, die zu beliebigen primären Aminen, auch komplizierterer Natur, führt,

[1]) Curtius, J. pr. *62*, 83 (1900); *85*, 393 (1912).
[2]) Curtius, B. *33*, 2459 (1900).
[3]) Darapsky und Prabhakar, B. *45*, 2625 (1912).
[4]) Curtius u. Kof, J. pr. *86*, 113 (1912). [5]) Schlenk, J. pr. *78*, 50 (1908).
[6]) Elbers, A. *227*, 354 (1885). [7]) Kishner, C. *1911*, I, 221.
[8]) Rupe und Keßler, B. *45*, 26, 30 (1912).
[9]) Staudinger und Miescher, H. c. A. *2*, 554 (1919).

ebenso wie die sehr bequeme Reduktion der Oxime (s. u. 3, S. 290). Es gelingt, die Phenylhydrazone beliebiger Aldehyde oder Ketone bei vorsichtig geleiteter Reduktion durch **Natriumamalgam und Eisessig** zwischen den Stickstoffatomen zu spalten und so ein Gemisch eines aliphatischen mit einem aromatischen Amin zu erhalten, das leicht trennbar ist;

z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CHCH_3 + 4\,H = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Die Spaltung gelingt nur in saurer Lösung, in alkalischer (vgl. XIV,1) ist Acetaldehyd-phenylhydrazon gegen Natriumamalgam sehr beständig[1]).

Reduktion eines Hydrazons zu zwei primären Aminen. Man löst oder suspendiert das Hydrazon in der 10—20fachen Menge Alkohol, fügt unter tüchtigem Schütteln und stets guter Kühlung das Doppelte der berechneten Menge an 2½%igem Natriumamalgam und so viel Eisessig hinzu, daß die Lösung stets sauer reagiert. Stärkere Temperatursteigerungen verringern die Ausbeute. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Alkali übersättigt und die Basen, ev. im Dampfstrom, abdestilliert. Zur Trennung von aromatischer und aliphatischer Base neutralisiert man genau mit Salz- oder Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, schüttelt mit Äther das gesamte Anilin und etwas Harz aus und setzt aus dem Salz durch Alkali die aliphatische Base in Freiheit.

Acetaldehyd-phenylhydrazon liefert 45% der theoretischen Ausbeute an *Äthylamin*, Acetonhydrazon 70% *Isopropylamin*, das Hydrazon des Methylpropylketons 46% *Pentylamin* $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C_3H_7$. Die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde liefern gesättigte Amine; Zimtaldehyd also *Phenylpropylamin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Auch mehrsäurige Basen sind so erhältlich. Das Dihydrazon des Acetonylacetons gibt *Diaminohexan* $CH_3 \cdot CH(NH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$[2]). Lävulinsäurehydrazon geht in *γ-Aminovaleriansäure* über (50% Ausbeute), und aus dem Dihydrazon der Dioxyweinsäure erhält man so *Diaminobernsteinsäure* $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$[3]). Zur Darstellung von Aminosäuren bedient man sich aber besser des **Aluminiumamalgams**[4]).

Andere Reduktionsmittel, wie **Zinkstaub und Eisessig,** sind unter Umständen auch verwendbar, doch ist meist das oben angegebene vorzuziehen, da dadurch eine zu weit gehende Reduktion bis zum Ammoniak vermieden wird. Auch durch **elektrolytische Reduktion** an präparierten Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure gelingt die Überführung von Phenylhydrazonen in primäre Amine mit guter Ausbeute. Acetaldehyd-phenylhydrazon liefert 60% (der Theorie) *Äthylamin*, Acetonhydrazon 65% *Isopropylamin* usf.[5]).

Ketonhydrazone werden (im Gegensatz zu Aldehydhydrazonen) durch katalytische Hydrierung mit **Nickel und Wasserstoff** bei 220—230° zu Aminen und Anilin reduziert. So entsteht aus Acetonhydrazon neben Anilin *Isopropylamin* und *Diisopropylamin*, aus Isobutyraldehyd-hydrazon dagegen Anilin und *Isobutyronitril*[6]).

3. Reduktion von Oximen und Isonitrosoketonen zu Aminen bzw. Ketiminen.

Für gewisse Fälle ist die Reduktion der Oxime zu Aminen noch bequemer als die der Hydrazone, da die zuweilen nicht ganz glatt erfolgende

[1]) E. Fischer, B. *29*, 797 (1896). [2]) Tafel, B. *19*, 1924 (1886); *22*, 1854 (1889).
[3]) Tafel, B. *19*, 2415 (1886); B. *20*, 244 (1887).
[4]) E. Fischer und Groh, A. *383*, 363 (1911).
[5]) Tafel und Pfeffermann, B. *35*, 1510 (1902); Böhringer & Söhne, D.R.P. 141346 (1903); Duden, D. R. P. 160103 (1905). [6]) Mailhe, C. r. *172*, 1107 (1921).

Trennung der beiden Amine fortfällt. Das Verfahren gelingt mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel. Nach Goldschmidt reduziert man in stets durch **Essigsäure** sauer gehaltener Lösung durch **Natriumamalgam.**

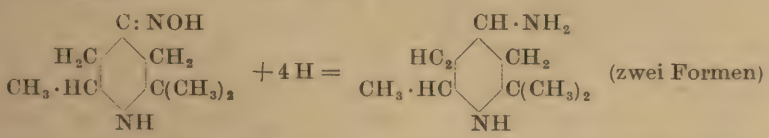
Reduktion eines Oxims zu einem Amin. Man löst z. B. 5 g Benzaldoxim in 20 ccm Alkohol, erwärmt auf 50—60° und versetzt nach und nach mit 160 g 2½%igen Natriumamalgams unter stetem Zusatz von Eisessig. Dann gießt man in Wasser, schüttelt mit Äther aus, macht alkalisch und zieht die Base, *Benzylamin*, wieder mit Äther aus. Ausbeute gut.

Benzophenonoxim gibt reichliche Mengen *Benzhydrylamin*, Isobutyraldoxim *Isobutylamin*. Benzoinoxim kann ebenso in *Diphenyl-oxäthylamin* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2)C_6H_5$ übergeführt werden[1]). Homopiperonal-oxim(CH_2O_2): $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$ liefert ebenso gut *Homopiperonylamin* $(CH_2O_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, das auch durch elektrolytische Reduktion des Oxims an Bleikathoden entsteht[2]).

Die Reduktion kann auch gut durch **Natrium und Alkohol** in der Siedehitze bewirkt werden, wobei man zweckmäßig durch Zusatz von Essigsäure für saure Reaktion sorgt. Gießt man dann in Wasser ein, so fällt unverändertes Oxim aus, und aus dem Filtrat davon fällt Alkali das Amin aus. So läßt sich z. B. Nonylmethyl-ketoxim und Heptylmethyl-ketoxim zu *2-Amino-undekan* bzw. *2-Aminononan* gut reduzieren[3]), Camphenilonoxim glatt zu *Camphenilyl-amin*[4]). Auch **Natrium** und **Amylalkohol** erweist sich in gewissen Fällen als zweckmäßig, so z. B. für die Reduktion des Oxims des Ketotetramethyl-pyrrolidins[5]).

Das Oxim des Dioxyacetons erweist sich nur durch **Natriumamalgam** bei **Gegenwart von Aluminiumsulfat,** also in neutralem Medium, als zum *Dioxy-isopropylamin* $CH_2OH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2OH$ reduzierbar, da bei Gegenwart von Eisessig die Carbinolgruppen in Methyle übergehen[6]).

Die Reduktion des Vinyl-diaceton-aminoxims durch **Zinkstaub** und gesättigte **alkoholische Salzsäure** in der Kälte führt zu einem anderen (stereoisomeren) *p-Amino-trimethyl-piperidin* als die Reduktion mit Hilfe von Natrium und Amylalkohol, was auf die umlagernde Wirkung des Natriumamylats zurückgeführt werden kann[7]):



Auch in anderen Fällen ist die Bildung von stereoisomeren Aminen beobachtet worden. Die Reduktion des Oxims des 2,4,5-Trimethylcyclohexanons-1 führt in saurer Lösung bei katalytischer Hydrierung mittels **Platin und Wasserstoff** oder durch Natriumamalgam zu einem andern *Amino-trimethyl-cyclohexan*, als bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol[8]).

Auch durch **Natriumhydrosulfit** können Oxime in Amine übergeführt werden, 3-Isonitroso-2-phenylindol liefert so leicht *3-Amino-2-phenylindol*[9]):

[1]) Goldschmidt, B. *19*, 3232 (1886); *20*, 492 (1887).
[2]) Bayer & Co., D. R. P. 245523, 248046, 254860 (1912).
[3]) Thoms und Mannich, B. *36*, 2554 (1903).
[4]) Komppa, A. *366*, 75 (1909). [5]) Pauly, A. *322*, 120 (1902).
[6]) Piloty u. Ruff, B. *30*, 1665, 2061 (1897). [7]) Harries, A. *294*, 352, 364 (1897).
[8]) Skita, B. *53*, 1796 (1920). [9]) Kalb und Bayer, B. *45*, 2150 (1912).

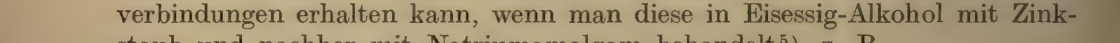
β-Isonitrosoindol wird ebenso durch **Ferrosulfat** glatt in *β-Aminoindol* umgewandelt[1]).

In konzentriert salzsaurer Lösung bzw. Suspension findet leicht auf **elektrolytischem Wege** Reduktion statt. Benzaldoxim liefert salzsaures *Benzylamin*[2]).

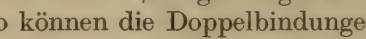
In schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von präparierten Bleikathoden gelingt dieselbe Reduktion von Oximen. Benzaldoxim liefert 69% *Benzylamin*, Campheroxim 72% *Bornylamin* usw.[3]).

Die Reduktion mittels **Wasserstoff und kolloidalem Palladium** führt beim Benzaldoxim zu einem Gemisch von *Benzaldehyd*, NH_3, *Mono-* und *Dibenzylamin*[4]).

Durch Reduktion der Oxime, die man durch Zinkstaub und Eisessig oder Aluminiumamalgam aus ungesättigten Nitrokörpern erhalten kann (vgl. Red. Gr. XVIII, 1), entstehen Amine, die man auch direkt aus den Nitroverbindungen erhalten kann, wenn man diese in Eisessig-Alkohol mit Zinkstaub und nachher mit Natriumamalgam behandelt[5]), z. B.



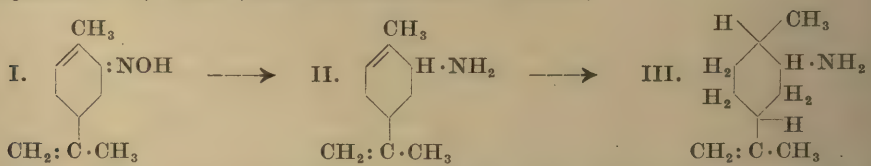
Reduziert man α-β-ungesättigte Ketoxime nach der Goldschmidtschen Methode, so können die Doppelbindungen bei nicht zu hoher Temperatur erhalten bleiben. Das Oxim des Acetothiënons geht in *Thienyl-äthylamin* über[6]):



Acetylcumaronoxim liefert *Cumaryl-äthylamin*:

Ersetzt man in dem Amin die Aminogruppe durch Hydroxyl, so gelangt man zu einem ungesättigten Alkohol, der durch direkte Reduktion des Ketons nicht zu erlangen ist[7]). Siehe hierzu Red. Gr. VI, 5, S. 212.

Zuweilen ist es praktischer, um die α-β-Doppelbindung intakt zu erhalten, mit **Zinkstaub und Eisessig** zu reduzieren. Carvoxim (I) geht so in *Carvylamin* (II) über (zwei stereoisomere Formen):



wenn man es in alkoholischer Lösung mit dem genannten Mittel auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Oxim mehr nachweisbar ist. Man verdünnt

---

[1]) Madelung, A. *405*, 92 (1914).
[2]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 175071 (1906).
[3]) Vgl. Gr. XIV, 2, Fußnote 5. [4]) Paal und Gerum, B. *42*, 1553 (1909).
[5]) Rosenmund, B. *42*, 4778 (1909); Bayer & Co., D. R. P. 245523 (1912), 254861 (1912). [6]) Goldschmidt und Schultheß, B. *20*, 1700 (1887).
[7]) Stoermer und Schäffer, B. *36*, 2868 (1903).

dann mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, extrahiert nichtbasische Produkte mit Äther, macht dann stark alkalisch und entzieht die Base wieder mit Äther[1]). Reduziert man dagegen Carvoxim mit Natrium und Alkohol, so erhält man *Dihydro-carvylamin* (III), bei dem die α-β-Doppelbindung gelöst ist[2]).

Man hat es also in der Hand, je nach Wahl des Reduktionsmittels zu gesättigten oder ungesättigten Aminen zu gelangen. Genau so geht Benzalacetonoxim $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ mit Zinkstaub und Eisessig in *Phenylaminobuten* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ über, während es mit Natrium und Alkohol *Phenylaminobutan* liefert[3]). Steht die Doppelbindung nicht in α-β, so läßt sie sich auch mit Natrium und Alkohol nicht aufheben, wie das obige Beispiel des Carvoxims zeigt. Nur bei dem α-β-ungesättigten Pulegonoxim bleibt sie auch bei diesem Mittel erhalten, es entsteht *Pulegonamin* und nicht Menthylamin[4]):

Während Carvonoxim leicht in Carvylamin überführbar ist, gelingt die gleiche Reduktion (mit Zinkstaub und Eisessig) bei dem α-β-ungesättigten Carvenonoxim nicht, weil hier ein durch Säuren leicht verseifbares Carvenylimin entsteht, aus dem die Rückbildung des Ketons erfolgt:

$$C : NOH \rightarrow C : NH + H_2O = CO + NH_3.$$

Die Reduktion zum *Carvenylamin* gelingt jedoch in ätherischer Lösung durch Aluminiumamalgam, wobei nur ein kleiner Teil des Imins sich bildet[5]).

Die Reduktion von Diketonmonoximen (Isonitrosoketonen) zu *Aminoketonen* gelingt mit Hilfe von **Zinnchlorür und Salzsäure.**

Reduktion eines Isonitrosoketons zum Aminoketon. Man behandelt z. B. Isonitrosoacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NOH$ mit konzentrierter Salzsäure und der dreifachen theoretischen Menge Zinnchlorür auf dem Wasserbade, bis auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt, verdünnt dann stark und fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, was öfters wiederholt werden muß. Beim Eindampfen erhält man dann das salzsaure Salz des *ω-Aminoacetophenons* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ krystallinisch. Auch verschiedene andere Isonitrosoketone sind ebenso reduziert worden, doch läßt sich die Reduktion auch mit Zinkstaub und Essigsäure durchführen[6]).

Bei Isonitrosoketonen kann auch die Verwendung von **Zinkstaub und Natronlauge** zum Ziele führen. Isonitroso-campher ist so z. B. in *Aminocampher* verwandelt worden[7]).

Die Überführung von Isonitrosoketonen $R \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot R^1$ in *Aminoalkohole* $R \cdot CHOH \cdot CH(NH_2)R^1$ gelingt in einer Operation mit **kolloidalem Palladium und Wasserstoff** unter Druck in salzsaurer Lösung. So ist Isonitroso-phenyl-äthylketon direkt zu *Phenyl-aminopropanol* $C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ reduzierbar[8]). Der gleiche Vorgang ist bei basischen Isonitro-

[1]) Goldschmidt, B. *26*, 2084 (1893); *30*, 2069 (1897).
[2]) Wallach, A. *275*, 119 (1893). [3]) Harries u. de Osa, B. *36*, 2998 (1903).
[4]) Wallach, A. *289*, 347 (1896). [5]) Harries u. Majima, B. *41*, 2525 (1908).
[6]) Gabriel und Pinkus, B. *26*, 2200 (1893).
[7]) Forster und Spinner, Soc. *101*, 1340 (1912).
[8]) Rabe und Hunnius, B. *45*, 2165 (1912).

soketonen auch mit Zinnchlorür und Salzsäure ausführbar, so beim Isonitrosomethyl-chinolyl-4-keton, das *β-Amino-α-oxy-[chinolyl-4]-äthan* liefert[1]):

Dioxime von Diketonen lassen sich ebenfalls mit Hilfe von Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechenden Diamine verwandeln. Phenanthrenchinon-dioxim liefert so *Diamino-phenanthren*[2]).

Endlich mag noch erwähnt sein, daß man auch Nitrosochloride, die Anlagerungsprodukte von NOCl an ungesättigte Verbindungen, durch Zinkstaub und Eisessig direkt zu Aminen zu reduzieren vermag, wenn man sie vorher mit Natriumacetat behandelt und so das Chlor durch den Essigsäurerest ersetzt[3]).

Die Zwischenstufe des bei der Reduktion anzunehmenden *Ketimins* läßt sich im bestimmten Falle festhalten. Reduziert man Fluorenonoxim mit **Zinnchlorür und konz. Salzsäure,** so entsteht sehr glatt das Chlorostannat des *Iminofluorens,* dessen Gewinnung dem Umstande zu danken ist, daß es mit Zinnchlorwasserstoff eine wenig lösliche Verbindung gibt[4]):

XV. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff und Entziehung von Halogen.

1. Reduktion aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Halogenverbindungen.
2. Verhalten der Dihalogenide gegen Reduktionsmittel (S. 301).
3. Reduktion halogenhaltiger Basen und heterocyclischer Verbindungen (S. 304).
4. Ersatz von Halogen an olefinischer Doppelbindung durch Wasserstoff (S. 307).

1. Reduktion aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Halogenverbindungen.

Am leichtesten lassen sich von den Halogenalkylen die Jodide reduzieren, und zwar nach sehr verschiedenen Methoden. Zunächst gelingt dies nach Gladstone und Tribe durch verkupfertes Zink (aktiviertes Zink, Kupferzinkpaar)[5]), indem man das Jodid, mit Alkohol oder Wasser gemischt, auf das **verkupferte Zink** tropfen läßt, wobei schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (80°) die Reduktion zum Kohlenwasserstoff sich vollzieht[6]). Besser noch erfolgt die Einwirkung des Kupferzinks in der Siedehitze

[1]) Ad. Kaufmann, Kunkler und Peyer, B. *46*, 63 (1913).
[2]) Pschorr, B. *35*, 2738 (1902). [3]) Wallach, A. *389*, 188 (1912).
[4]) Kliegl, B. *43*, 2494 (1910).
[5]) Bequeme Darstellung hierfür vgl. Red. Gr. XIII, 1, S. 254, sowie B. *17*, Ref. 520 (1884). [6]) Gladstone und Tribe, B. *6*, 202, 454, 1153 (1873).

bei Gegenwart von konz. Salzsäure, z. B. beim Methyl-isohexyljodid $CH_3 \cdot CHJ \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$[1]). Noch energischer wirkt von Metallpaaren das **Aluminiumamalgam.** Läßt man dies z. B. auf Isobutyljodid einwirken, das in Isobutylalkohol gelöst ist, unter Zugabe von etwas Wasser, so erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht *Isobutan*, ebenso normales *Butan* und *Propan* aus den zugehörigen Jodiden. Die Reaktion vollzieht sich in ganz kurzer Zeit, während Gladstone und Tribe 84 Stunden erwärmen mußten[2]).

Hierher gehört auch das mehrfach angewandte **Zinkpalladium,** das besonders zur Reduktion hydroaromatischer Halogenverbindungen sehr geeignet ist.

Darstellung und Verwendung von Zinkpalladium. *Man ätzt Zink mit verdünnter Schwefelsäure an und schlägt dann mit einer 1—2%igen Palladiumchlorürlösung etwas Palladium darauf nieder, gießt dann ab, wäscht mit Alkohol und trocknet, wenn nötig. Das Zinkpalladium wird nun mit absolutem Alkohol übergossen und tropfenweise mit bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt, wobei der Wasserstoff zunächst lebhaft vom Palladium absorbiert wird. Sowie die Abscheidung freien Wasserstoffs beginnt, wird das zu reduzierende Jodid oder Bromid, z. B. Jodhexamethylen, hinzugebracht und allmählich weitere Salzsäure hinzugegeben.*

Ein Rückflußkühler verhindert das Entweichen des Kohlenwasserstoffs mit dem Wasserstoff. Die Reaktion verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur, doch schadet Erwärmen nicht. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche ab und wird mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 70—75% der Theorie.

So wurden hergestellt *Hexamethylen*, *Methyl-hexamethylen*, *Dimethyl-hexamethylen*, *Dimethyl-pentamethylen*, *Äthyl-pentamethylen* usw.[3]).

Auch durch die bloße Einwirkung von **Zink bei Gegenwart von Wasser** kann die Reduktion bewirkt werden. Diese alte von Frankland[4]) stammende Methode leidet aber an dem Übelstand, daß man im Rohr auf 150—160° erhitzen muß. Vermutlich entstehen Zinkalkyle intermediär.

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn + 2\,H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6.$$

In einigen Fällen gelingt die Reduktion schon beim Erwärmen im offenen Gefäß. t-Butyljodid liefert so *Trimethylmethan*[5]).

Ganz besonders zu empfehlen ist für viele Zwecke die Verwendung von **Zinkstaub** in wäßrig-alkoholischer Suspension. Jodäthyl liefert so leicht *Äthan*, Chloroform wird energisch zu *Methan* reduziert[6]).

Die oben angeführten alicyclischen Halogenverbindungen werden hierdurch mindestens ebenso glatt wie durch Zinkpalladium zu Kohlenwasserstoffen reduziert.

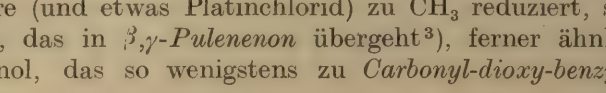
42 g Jodhexamethylen werden mit 120 g 80%igem Alkohol und 50 g Zinkstaub eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Auf Wasserzusatz scheidet sich das *Hexamethylen* in fast theoretischer Ausbeute ab[7]).

Um optisch-aktive Kohlenwasserstoffe aus entsprechenden Jodiden darzustellen, ist es zweckmäßiger, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Die Reduktion läßt sich dann bewirken, wenn man das Jodid in dem fünf-

[1]) Clarke, Am. Soc. *31*, 107 (1909). Es scheint, als ob das Kupfer bei dieser Reaktion überflüssig ist. Clarke, Am. Soc. *30*, 1144 (1908).
[2]) Hans Wislicenus, J. pr. *54*, 52 (1896).
[3]) Zelinsky, B. *31*, 3205 (1898).
[4]) Frankland, A. *71*, 203 (1849); *74*, 41 (1850).
[5]) Butlerow, A. *144*, 10 (1867). [6]) Sabanejew, B. *9*, 1810 (1876).
[7]) Zelinsky, B. *34*, 2801 (1900).

fachen Volumen **Eisessig** löst, der bei 0° mit **Jodwasserstoff** gesättigt ist, und **Zinkstaub** dann unter Abkühlung einträgt. Der Kohlenwasserstoff wird im Dampfstrom abgeblasen[1]). Die Paraffinjodide werden übrigens schon durch **Zinkstaub** und **Eisessig** allein glatt in *Paraffine* übergeführt[2]).

Auch die Gruppe $CHCl_2$ wird durch mehrtägiges Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (und etwas Platinchlorid) zu CH_3 reduziert, so im Dichlor-β,γ-pulenenon, das in *β,γ-Pulenenon* übergeht[3]), ferner ähnlich im sogen. Dichlorpiperonol, das so wenigstens zu *Carbonyl-dioxy-benzylchlorid* reduziert wird[4]).



Die halogenierten Malonester lassen sich durch **Jodkalium** und **Eisessig** glatt zu Malonestern reduzieren

$$:CHBr + 2\,HJ = :CH_2 + HBr + J_2,$$

ebenso halogenierte Ketone, wie ω-Bromacetophenon, α-Brom-α-nitrocampher u. a., nicht aber Bromaceton und Bromcampher[5]).

Chlorwasserstoff-Eisessig und Zinkspäne können in gewissen Fällen ebenfalls mit Vorteil verwandt werden, z. B. für die Gewinnung des *Camphans* aus Pinenhydrojodid[6]). Zinkstaub und Essigsäure eignet sich auch sehr gut für die Gewinnung von Ketonen aus halogenierten Ketonen. So geht Chloracetylkreosol fast glatt in *Acetokreosol* über[7]).

Im Vergleich zu diesen Methoden erscheint das ältere Verfahren der Reduktion durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure[8]) oder unter Zusatz von rotem Phosphor[9]) heute für die Alkylhalogenide weniger bequem, doch gewinnt man so mit ziemlich guter Ausbeute aus δ-Chlor-valerolacton das *Valerolacton*[10]).

Sehr einfach und glatt verläuft, besonders für die Gewinnung nicht zu großer Mengen von Kohlenwasserstoffen, das Verfahren von Grignard und Tissier[11]), wonach das Halogenalkyl in absolutem Äther mit einem Atom Magnesium (in Spänen) in Reaktion gebracht und danach das Alkylmagnesiumjodid durch Zusatz von Wasser oder verdünnter Säure zerlegt wird:

$$C_2H_5MgJ + H_2O = C_2H_6 + MgO + HJ.$$

Von C_6 an tritt jedoch die Reaktion

$$2\,C_6H_{13}J + Mg = MgJ_2 + C_{12}H_{26}$$

in den Vordergrund, die andere zurück.

Das Verfahren kann von besonderer Bedeutung werden, wenn das Halogen sehr leicht abspaltbar ist, wie bei den Bromwasserstoff-additionsprodukten des Cinnamylidenmalon- und -essigesters. Diese Verbindungen reagieren bei Anwesenheit von mit Brom-

[1]) Zelinsky, B. *35*, 2678 (1902). [2]) J. Wislicenus, A. *219*, 312 (1883).
[3]) v. Auwers und Hessenland, B. *41*, 1806 (1908).
[4]) Pauly und Alexander, B. *42*, 2353 (1909).
[5]) Backes, West und Whiteley, Soc. *119*, 359 (1921).
[6]) Aschan, B. *45*, 2397 (1912).
[7]) v. Krannichfeldt, B. *46*, 4020 (1913); Stephen und Weizman, Soc. *105*, 1046 (1914). [8]) Berthelot, J. pr. [1] *104*, 103 (1868).
[9]) Lautemann, A. *125*, 12 Anm. (1863).
[10]) Leuchs und Möbis, B. *42*, 1228 (1909).
[11]) Grignard und Tissier, C. r. *132*, 835 (1901).

wasserstoff gesättigtem Äther mit Magnesium unter Abscheidung einer ätherunlöslichen Verbindung, die bei der Zersetzung durch Eiswasser die *Dihydroester* liefert. Es ist so der Beweis erbracht worden, daß die HBr-addition in 1,2-Stellung erfolgt[1]):

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOR)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH(COOR)_2$$
$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOR)_2.$$

Ein für aliphatische, alicyclische und aromatische Halogenverbindungen in gleich guter Weise zu verwendendes Reduktionsmittel ist das **Natriumamalgam,** wodurch auch in der aromatischen Reihe, wenn nicht zu lange Einwirkung stattfindet, keine weitergehende Reduktion der Benzolkerne eintritt.

So läßt sich Glycerinmonochlorhydrin durch überschüssiges Amalgam in *Propylenglykol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ überführen[2]) und ebenso alle Additionsprodukte von unterchloriger Säure an Olefine in die entsprechenden Alkohole. Für halogenierte Fettsäuren verwendet man gewöhnlich die dreifache Menge Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung, meist unter guter Kühlung. So geht z. B. Bromhydrotiglinsäure (sowie das damit identische Hydrobromid der Angelicasäure) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)COOH$ in der Hauptsache in *Methyläthylessigsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ über[3]). γ-Jodbuttersäure wird in saurer Lösung zur normalen *Buttersäure*[4]), Bromoxyisobuttersäure zur *Oxyisobuttersäure*[5]). Selbst Chlorkohlensäureester wird dadurch bei Eiskühlung zur *Ameisensäure* reduziert[6]).

Für jodierte aliphatische Säuren kann jedoch auch konzentrierte **Jodwasserstoffsäure** verwandt werden, wodurch Jodessigsäure in der Kälte zu *Essigsäure*, α-Jodpropionsäure zu *Propionsäure*, β-Jodpropionsäure dagegen erst bei 180° zur *Propionsäure* reduziert wird[7]).

Ganz auffallend ist, daß auch durch siedendes **Dimethyl-** oder **Diäthylanilin** Reduktionen eintreten können, obwohl eine reduzierende Wirkung dieser Basen noch niemals beobachtet wurde. In α-Stellung chlorierte oder bromierte Ketone, die sich vom Benzol oder p-Kresol ableiten, werden durch Kochen damit in der Regel zu den Stammketonen reduziert, doch finden gewisse Ausnahmen statt. So geht α-Brom-butyrophenon in *Butyrophenon*, α-Chlorpropiokresol in *Propiokresol*, α-Brom-n-butyro-p-Kresol in n-*Butyrokresol* über, während Chloraceto-p-kresol 4-Methylcumaranon liefert[8]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Auch katalytisch können Reduktionen ausgeführt werden. Die Ester halogenierter Essigsäuren gehen durch **Wasserstoff** und **Nickel** bei 300° glatt in *Essigester* über[9]).

In der Camphergruppe läßt sich z. B. die Bromhydro-bornylencarbonsäure oder die entsprechende Jodverbindung durch Natriumamalgam recht glatt in *Hydrobornylen-carbonsäure* (*Camphan-carbonsäure*) überführen[10]).

---

[1]) Riiber, B. *44*, 2974 (1911). [2]) Lourenço, A. *120*, 91 (1861).
[3]) Pagenstecher, A. *195*, 118 (1879). [4]) Saytzeff, J. pr. *25*, 71 (1882).
[5]) Kolbe, J. pr. *25*, 378 (1882). [6]) Geuther, A. *205*, 226 (1880).
[7]) Kekulé, A. *131*, 223 (1864).
[8]) v. Auwers und Elis. Lämmerhirt, B. *53*, 428 (1920).
[9]) Sabatier und Mailhe, C. r. *169*, 758 (1919).
[10]) Bredt, A. *366*, 60 (1909); Bredt und Hilbing, J. pr. *84*, 785 (1911).

Die halogenierten Benzole werden besonders in alkoholischer Lösung leicht durch Natriumamalgam reduziert, so Jodbenzol; ebenso gehen Di- und Trijodbenzol durch Natriumamalgam in *Benzol* über, Brombenzol schon viel langsamer[1]). Die halogenierten Benzoësäuren lassen sich leicht in siedender wäßriger Lösung enthalogenieren, so erhält man aus den Chlorbenzoësäuren z. B. Benzoësäure[2]).

Die Brom- und Chloraminobenzoësäuren, z. B. $C_6H_3 \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(3)}{NH_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$, die Dibromaminobenzoësäure $C_6H_2 \cdot \overset{(5)}{Br} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(2)}{NH_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$ gehen in *m-Aminobenzoësäure* bzw. *Anthranilsäure* beim mehrtägigen Behandeln mit Natriumamalgam über[3]). Brom-o-phenylendiamin wird durch vierzehntägiges Behandeln zu *o-Phenylendiamin*[4]), Tetrachlorphtalsäure in alkoholischer Lösung zu *Phtalsäure*[5]), Monobrom-o-xylolsulfosäure $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(5)}{SO_3H}$ in alkalischer Lösung zu *o-Xylolsulfosäure*[6]).

Für halogenierte aromatische Säuren kann ebenfalls **Jodwasserstoffsäure** verwandt werden. So bildet sie mit Jodsalicylsäure rasch bei 100° *Salicylsäure*[7]). An dererseits reduziert Jodwasserstoff wohl Benzylchlorid bei 140° zu *Toluol*, nicht aber Chlortoluol.

Das Halogen in halogenierten Trinitrobenzolen läßt sich beim Erhitzen mit fein verteiltem Kupfer in wäßrigem Alkohol (10 T. Alkohol, 1 T. Wasser) glatt durch Wasserstoff ersetzen[8]).

Zur Überführung von Brom-nitrodurol in *Aminodurol* hat sich **Zinkstaub** und konz. Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung des ersteren als zweckmäßig erwiesen, während Zinn und Salzsäure eine chlorhaltige Base liefern[9]).

Führt die Reduktion mit Natriumamalgam nicht zum Ziele, so hilft oft die Reduktion mit **Zinkstaub und Kalilauge.** Die Chlortropasäure $CH_2OH \cdot CCl(C_6H_5) \cdot COOH$, die durch ersteres Mittel nicht zur *Tropasäure* reduzierbar ist, kann, in konzentrierter Kalilauge gelöst, durch Zinkstaub und wenig Eisenfeile dahinein übergeführt werden, wenn man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden sich selbst überläßt[10]). Auch für aromatisch gebundenes Halogen ist Zinkstaub und Kalilauge brauchbar; 2-Brom-p-cymol-3-sulfonsäure liefert bei 10-stündigem Kochen damit glatt *Cymol-sulfonsäure*[11]).

Als ganz besonders wertvoll hat sich für sämtliche organischen Halogenverbindungen die katalytische Reduktion mittels **Palladium** oder **Nickel und Wasserstoff** erwiesen, obwohl diese Methoden anfangs nur für bequeme quantitative Halogenbestimmungen in organischen Substanzen ausgearbeitet wurden. In sehr vielen Fällen läßt sich aber die halogenfreie Verbindung leicht aus dem Lösungsmittel gewinnen.

Nach dem ersteren Verfahren von Busch und Stöve[12]) wird Palladium auf Calciumcarbonat niedergeschlagen und die alkoholische oder wäßrige Lösung der Halogenverbindung bei Gegenwart von 10%iger alkoholischer

---

[1]) Kekulé, A. *137*, 163 (1866).

[2]) Kolbe und Lautemann, A. *115*, 188 (1860); Beilstein und Reichenberg, A. *132*, 312 (1864). [3]) Hübner, A. *222*, 180, 191, 200 (1884).

[4]) Hübner, A. *209*, 360 (1881). [5]) Claus u. Spruck, B. *15*, 1403 (1882).

[6]) Jacobsen, B. *17*, 2374 (1884). [7]) Kekulé, A. *131*, 235 (1864).

[8]) J. Meyer, D. R. P. 234726 (1911).

[9]) Willstätter und Kubli, B. *42*, 4160 (1909).

[10]) Ladenburg, A. *217*, 11 (1883).

[11]) Rheinische Campherfabrik, D. R. P. 303095 (1918); Montagne, R. *39*, 483 (1920). [12]) Busch und Stöve, B. *49*, 1063 (1916).

Kalilauge in der Schüttelflasche mit Wasserstoff geschüttelt. Meist ist die Reaktion nach sehr kurzer Zeit beendet und man hat nur noch nötig, in der quantitativ abfiltrierten Lösung das Halogen nach Volhard volumetrisch zu bestimmen, ev. aus der Lösung den enthalogenierten Körper zu isolieren.

Darstellung des Palladium-calciumcarbonat-katalysators. *50 g frisch gefälltes und ausgewaschenes Calciumcarbonat werden in Wasser suspendiert und mit 1 g $PdCl_2$ versetzt; die Lösung wird sodann bis zur Entfärbung erwärmt, wonach alles Palladium als $Pd(OH)_2$ niedergeschlagen ist. Man wäscht aus, bis das Filtrat chlorfrei ist, trocknet den Katalysator und bewahrt ihn in gut schließender Flasche auf, worin er sich jahrelang hält, ohne an Wirksamkeit einzubüßen.*

Leicht enthalogeniert wurde nach diesem Verfahren eine sehr große Zahl der verschiedensten Verbindungen mit aliphatisch und aromatisch gebundenem Halogen wie Jodoform, Chloralhydrat, Chloressigsäure, Benzylchlorid, Chlorbenzol, Dibrombenzol, Tribromanilin, Tribromphenol, Brombenzoësäure u. a. Tolantetrachlorid ging glatt in *Dibenzyl* über.

Das zweite Verfahren von Kelber[1]), nicht weniger einfach, eher noch billiger, benutzt unter fast denselben Bedingungen, — alkoholische Lösungen bei Gegenwart von Alkalilauge —, fein verteiltes Nickel, das aus basischem Nickelcarbonat durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 310—320° hergestellt wird. Auch nach diesem Verfahren lassen sich zahlreiche verschiedenartige organische Halogenverbindungen enthalogenieren.

Daß sich die genannten Verfahren zu bequemen Methoden für die Gewinnung enthalogenierter Verbindungen ausbauen lassen, haben dann Rosenmund und Zetzsche[2]) gezeigt, die sowohl **kolloidales Palladium und Platin,** als auch auf indifferenten Stoffen, wie Bariumsulfat, niedergeschlagenes Palladium verwendet haben, welch letzterer Katalysator (Darst. Red. Gr. XIII, 6) sich durch einfaches Filtrieren vom Reaktionsgemisch trennen läßt. So wird Brombenzol in alkalischer Suspension glatt reduziert zu *Benzol*, o-Brombenzoësäure zu *Benzoësäure*, p-Nitrobrombenzol zu *Anilin*, Chlorcrotonsäure zu *Crotonsäure*, o-Chlorzimtsäure zuerst zu *o-Chlor-hydrozimtsäure*, sodann zu *Hydrozimtsäure*, Chlor-kaffein zu *Kaffein*, Dibrombernsteinsäure zu *Bernsteinsäure*.

ω-Halogenstyrole lassen sich, wie kurz zuvor von Borsche und Heimbürger[3]) gezeigt wurde, durch Wasserstoff und kolloidales Palladium nur zu *Äthylbenzolen*, nicht dagegen zu Styrolen reduzieren. Unter diesen Bedingungen geht Benzalchlorid in *Toluol* und *Stilben-dichlorid* $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ und Benzo-trichlorid glatt in *Tolan-tetrachlorid* $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ über.

Enthalogenierungen können schließlich auch durch **Natrium und Alkohol** noch bewirkt werden. Tetrabrom-m-kresol liefert so *m-Kresol*, Pentabromdehydrothymol geht, nachdem es zuerst in der Seitenkette durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure entbromt ist, durch Natrium und Alkohol leicht in *Thymol* über[4]). Chloranilino-triphenyl-amin $Cl\,C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$ wird nach derselben Methode in *p-Anilino-triphenylamin* übergeführt[5]).

---

[1]) Kelber, B. *50*, 305 (1917).
[2]) Rosenmund und Zetzsche, B. *51*, 578 (1918).
[3]) Borsche und Heimbürger, B. *48*, 452, 850 (1915).
[4]) Baeyer und Seuffert, B. *34*, 45, 48 (1901).
[5]) Gambarjan, B. *41*, 3507 (1908).

Auch in hydroaromatischen Verbindungen ist Halogen durch Natrium und Alkohol ersetzbar, unter Umständen ohne Lösung der Doppelbindungen. Chlor-limonen lieferte so *Limonen*[1]). Vgl. auch Red. Gr. XIII, 2.

Natrium und Amylalkohol ist zur Enthalogenierung bei gechlorten Verbindungen der Phenazinreihe benutzt worden[2]).

Partielle Reduktion läßt sich bei gewissen Polyhalogenverbindungen zuweilen durch **Zink und Salzsäure** bewirken; Chloroform geht dadurch in alkoholischer Lösung leicht in *Methylenchlorid* über[3]). Weitergehende Reduktion findet nur schwer statt, ebenso bei der Einwirkung von kochender destillierter Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf Jodoform, wobei sehr glatt *Methylenjodid* entsteht[4]).

Partielle Enthalogenierungen gelingen zuweilen gut auf **elektrolytischem Wege.** Diphenyl-trichloräthan $(C_6H_5)_2CH \cdot CCl_3$ geht an Zinkkathoden in der Kälte über in *Diphenyl-dichloräthan*, in der Wärme erfolgt weitere Reduktion und Umlagerung zu *Stilben* und anderen Produkten[5]).

Dihalogen-amino-anthrachinone können in Pyridinlösung durch Erhitzen mit **Eisenspänen und Eisessig** in Monohalogenverbindungen übergeführt werden, so 1-Amino-2,4-dibrom-anthrachinon in *1-Amino-2-brom-anthrachinon* u. a.[6]).

Um im Dibromdinitromethan das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne gleichzeitig die Nitrogruppen zu verändern, bedient man sich des **Schwefelammoniums** oder besser noch der **arsenigen Säure.** Natriumamalgam reduziert die Verbindung nur zu einem Mononatriumsalz, Zink und Salzsäure wirken nicht ein[7]). Behandelt man dieses Alkalisalz des Bromdinitromethans in der mit Ammoniak versetzten wäßrigen Lösung vorsichtig mit Schwefelwasserstoffgas, so wird es zu $CHNO_2 : NO_2K$ reduziert[8]). Besser verfährt man jedoch folgendermaßen.

Man trägt 2 Teile Dibromdinitromethan in eine kalt gehaltene Lösung von 3 Teilen Arsenik und 6 Teilen Kalihydrat in 6—8 Teile Wasser ein, läßt einige Stunden stehen und erwärmt schließlich kurze Zeit. Das ausgeschiedene Kaliumsalz krystallisiert man zweimal aus Wasser um, suspendiert es in Eiswasser und zerlegt es nach Zusatz von Äther durch verdünnte Schwefelsäure. Man erhält das Dinitromethan $CH_2(NO_2)_2$ in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie[9]).

Jodoform wird ebenfalls durch arsenige Säure in alkalischer Lösung zu *Methylenjodid* reduziert, ferner auch durch Lösungen von **Natriumantimonit** und **Natriumstannit**[10]).

Werden die Halogenderivate der aromatischen Reihe dampfförmig mit Wasserstoff gemischt über frisch reduziertes **Nickel** geleitet, so findet, ohne gleichzeitige Hydrierung des Benzolkerns, Reduktion statt. Chlorbenzol liefert bei 270° glatt *Benzol* und Chlorwasserstoff neben wenig *Diphenyl*. Schwerer werden schon die Bromverbindungen und noch schwerer die Jodide reduziert, weil sich Diphenyl und Nickeljodid bildet und letzteres erst durch reinen Wasserstoff wieder reduziert wird. Trichlorphenol geht bei derselben hohen Temperatur zu 75% in Phenol über[11]). Die Halogenverbindungen der Fettreihe liefern bei der gleichen Behandlung unter Abspaltung des Halogens als Halogenwasserstoff nur *Olefine*, oder die Molekel zerfällt vollkommen. Nur Jodmethyl liefert in der Hauptsache *Methan*[12]).

---

[1]) Semmler u. Zaar, B. *44*, 461 (1911). [2]) Wieland, B. *41*, 3478 (1908).
[3]) Greene, J. *1879*, 490. [4]) Baeyer, B. *5*, 1095 (1872).
[5]) Brand, B. *46*, 2935 (1913); B. *54*, 1987 (1921).
[6]) Bayer & Co., D. R. P. 236604 (1911). [7]) Losanitsch, B. *16*, 52 (1883).
[8]) Villiers, Bl. *41*, 282 (1884); *43*, 322 (1885). [9]) Duden, B. *26*, 3004 (1893).
[10]) Gutmann, B. *52*, 212 (1919). [11]) Sabatier u. Mailhe, C. r. *138*, 245 (1904).
[12]) Sabatier und Mailhe, C. r. *138*, 407 (1904).

2. Verhalten der Dihalogenide gegen Reduktionsmittel.

Zur Bestimmung der relativen Stellung zweier Bromatome in aliphatischen und alicyclischen Verbindungen kann man sich des Verhaltens gegen **Natriumamalgam** oder **Eisessig und Zinkstaub** bedienen. Befinden sich die Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, so werden sie durch die genannten Reduktionsmittel oder auch gewisse andere ohne Ersatz, unter Rückbildung der olefinischen Doppelbindung, herausgenommen, andernfalls durch Wasserstoff ersetzt. α-β-Dibrompropionsäure wird durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, noch besser durch Behandeln mit Wasser und Zinkschnitzeln in *Acrylsäure* verwandelt (91%). Die wasserfreie Säure erhält man aus Dibrompropionsäure durch reduziertes, **eisenhaltiges Kupfer**[1]:

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot COOH$$

Gut gelingt diese Reduktion auch, wenn man den Dibrompropionsäuremethylester mit **Zinkschnitzeln** und **Methylalkohol** kocht, wobei 77% der Theorie an *Acrylsäureester* entsteht[2]). Butadiën-tetrabromid wird ebenso von seinen vier Bromatomen befreit, wenn man es mit Zinkstaub und Alkohol behandelt, wobei es in Butadiën zurückgeht[3]).

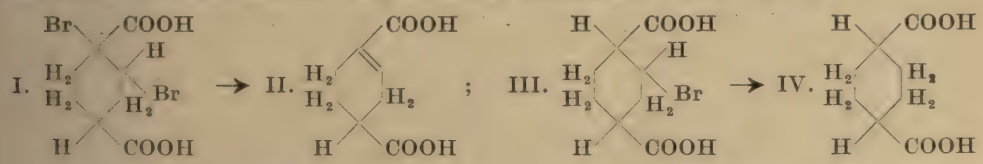
$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br \rightarrow CH_2 : CH — CH : CH_2.$$

Angelica- oder Tiglinsäuredibromid geht durch Natriumamalgam auch in großem Überschuß nur in *Tiglinsäure* über[4]); vgl. dazu Red. Gr. XIII, 6, S. 183. γ-δ-Dibromvaleriansäure ebenso in *Allylessigsäure*[5]):

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Äthylenbromid liefert mit Zinkstaub und Eisessig oder **Zinkkupfer** stürmisch *Äthylen*, ebenso Propylenbromid *Propylen*[6]). Auch Zinkstaub und wäßriger Alkohol bewirkt schon das Gleiche[7]).

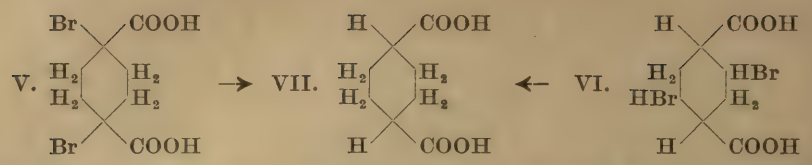
Δ^1-Tetrahydro-terephtalsäure-dibromid (I) gibt, auf dem Wasserbade mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, die *Tetrahydro-terephtalsäure* (II) zurück, was die Stellung der beiden Bromatome beweist. Das Monohydrobromid derselben Säure (III) dagegen wird unter denselben Bedingungen leicht zu *Hexahydro-terephtalsäure* (IV) reduziert, die in zwei geometrisch isomeren Formen auftritt und so leicht gewonnen werden kann[8]):



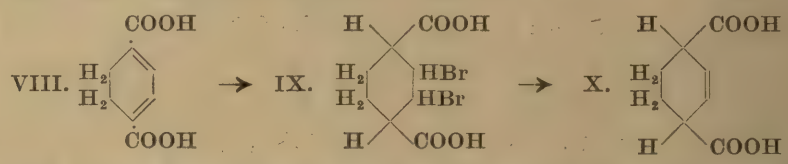
Die 1,4-Dibrom-hexahydro-terephtalsäure (V) dagegen, ebenso wie das Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydro-terephtalsäure (VI), liefert mit Natriumamalgam oder mit Eisessig-Zinkstaub *Hexahydro-terephtalsäure* (VII)[9])

---

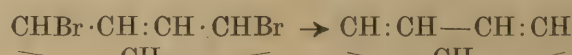
[1]) Caspary und Tollens, A. *167*, 241 (1873); Biilmann, J. pr. *61*, 215, 491 (1900). [2]) Röhm, B. *34*, 573 (1901).
[3]) Thiele, A. *308*, 339 (1899). [4]) Pagenstecher, A. *195*, 127 (1879).
[5]) Messerschmidt, A. *208*, 100 (1881).
[6]) Linnemann, B. *10*, 1111 (1877); Gladstone, B. *7*, 340 (1874).
[7]) Sabanejew, B. *9*, 1810 (1876).
[8]) Baeyer, A. *245*, 169 (1888).
[9]) Baeyer, A. *250*, 273 (1889).



Addiert man andererseits an $\Delta^{1,3}$-Dihydro-terephtalsäure (VIII) zwei Molekeln Bromwasserstoff, so entsteht ein Dibromid (IX), das mit Zinkstaub und Eisessig eine ungesättigte Säure (Δ^2-Tetrahydrosäure) liefert (X), also die Bromatome benachbart enthalten muß[1]):

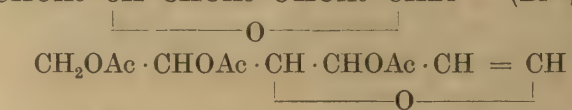


Eine Ausnahme von dieser Regel macht das eine (feste) Cyclopentadiëndibromid, das bei 10—15° mit Eisessig - Zinkstaub in *Cyclopentadiën* zurückgeht[2]),



und das Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, das, ebenso behandelt, nicht *Propan*, sondern *Trimethylen* liefert[3]). Im übrigen ist die Regel außerordentlich oft bestätigt worden[4]).

In gewissem Sinne hierherzurechnen ist auch die merkwürdige Reduktion der Acetobromhydrosen durch Zinkstaub und Essigsäure, wobei die Gruppen Br und $CH_3 \cdot CO \cdot O$ benachbarten Kohlenstoffatomen entzogen werden unter Bildung einer Doppelbindung. Die entstehenden Körper, *Glucal* aus Acetobromglucose, *Lactal* aus Acetobromlactose und *Rhamnal* aus Acetobromrhamnose, verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen der Dihydro-furanreihe und entstehen zunächst in Form ihrer Acetylverbindungen[5]):



Die Reduktion muß in einzelnen Fällen, so beim Rhamnal, bei —10° vorgenommen werden, falls die Ausbeute nicht sehr leiden soll.

Von weiteren Gesetzmäßigkeiten, die hierher gehören, sei angeführt, daß, je leichter sich Halogen an Doppelbindungen addiert, es auch um so leichter wieder herausgenommen wird. Behandelt man Äthylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid mit Zinkspänen in ätherischer Lösung, so verliert zuerst das Isobutylenbromid, zuletzt Äthylenbromid das Brom[6]). Bei der Abspaltung von Brom aus den Additionsprodukten von Halogen an

---

[1]) Baeyer, A. *250*, 277 (1889). [2]) Thiele, A. *314*, 296 (1901).
[3]) Zelinsky und Schlesinger, B. *41*, 2429 (1908).
[4]) Vgl. z. B. noch Baeyer, B. *27*, 443 (1894).
[5]) E. Fischer, B. *47*, 196 (1914); E. Fischer, Bergmann und Schotte, B. *53*, 509 (1920); Bergmann und Schotte, B. *54*, 440 (1921).
[6]) Michael, B. *34*, 4217 (1901).

die stereoisomeren Äthylenderivate bildet sich in überwiegender Menge das stabile Stereoisomere zurück. Dibrombernsteinsäure ebenso wie Isodibrombernsteinsäure geben mit **Zinkspänen in feucht-ätherischer** Lösung nur *Fumarsäure*, nicht Maleïnsäure. Citradibrombrenzweinsäure liefert ebenso nicht Citraconsäure, sondern die stabile *Mesaconsäure*[1]).

Zimtsäure- und Allozimtsäure-methylester-dibromid geben beim Behandeln mit Zinkspänen in Methylalkohol *Zimtsäureester*, der zweite Ester auch ein Zehntel *Alloester*[2]). Die beiden stereoisomeren Stilbendibromide geben mit frisch **verkupfertem Zink** in Alkohol nur festes Stilben[3]); vgl. Red. Gr. XIII, 1, S. 254.

Terpinolen-tetrabromid läßt sich ebenfalls durch Zinkstaub und Alkohol, nicht aber durch Zinkstaub und Eisessig in *Terpinolen* überführen[4]).

Die Methode der Halogenentziehung durch Zink führt auch am sichersten zu dem sonst schwer zugänglichen *Allen*[5]):

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br \xrightarrow{\text{alk. Kali}} CH_2 : CBr \cdot CH_2Br \longrightarrow CH_2 : C : CH_2.$$

Zuweilen scheint das **Magnesium** vor dem Zink gewisse Vorteile zu besitzen. Man versetzt das Dibromid in ätherischer Lösung — die Anwesenheit von Alkohol darin scheint schädlich zu sein — nach und nach mit einem Atom Magnesium, ev. unter Kühlung, zuletzt unter gelinder Erwärmung, gibt dann Eiswasser und verdünnte Säure hinzu, trocknet die ätherische Schicht und fraktioniert. 1,2-Dibromtetralin liefert so Δ^1-*Dialin*, Styroldibromid ebenso glatt Styrol. Zink gibt unter gleichen Umständen nur wenig der erwarteten Verbindungen, dagegen viel Polymerisationsprodukte[6]).

Ein weiteres Verfahren zur Entziehung von Halogenatomen besteht im Behandeln mit **Jodkalium** oder **Jodnatrium,** wobei freies Jod ausgeschieden wird, das durch Thiosulfat entfernt wird. So geht Dibrompropionsäure in *Acrylsäure* über[7]), Dibrom-propiophenon $C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ in *Vinylphenylketon*[8]), Äthylenbromid in *Äthylen*, Zimtsäuredibromid in *Zimtsäure*, Dibrombernsteinsäure in *Fumar*säure[9]).

Ferner können Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffen, wenigstens bis zu einem gewissen Anteil, durch **Chinolin** herausgenommen werden[10]).

Zur Entziehung von Brom, das an die Acetylenbindung addiert ist, dient zweckmäßig **Zinkstaub in Acetonlösung,** wobei z. B. *Tolan* aus Tolandibromid regeneriert wird[11]). Auch hier verhalten sich die Stereoisomeren verschieden: der aus Acetylendicarbonsäureester durch Brom sich leicht bildende Dibromfumarester wird durch Zink leichter entbromt als der Dibrommaleïnester[12]).

---

[1]) Michael und Schulthess, J. pr. *43*, 591, 592 (1891); Michael, J. pr. *52*, 319 (1895). [2]) Liebermann, B. *24*, 1108 (1891).

[3]) Straus, A. *342*, 263 (1905). [4]) Semmler, B. *42*, 4644 (1909).

[5]) Gustavson und Demjanow, J. pr. *38*, 201 (1888); Vaubel, B. *24*, 1685 (1891).

[6]) v. Braun und Kirschbaum, B. *54*, 610 (1921); v. B. u. Moldänke, B. *54*, 618, (1921). [7]) Biilmann, J. pr. *61*, 215 (1900).

[8]) Kohler, Am. *42*, 375 (1909). [9]) Finkelstein, B. *43*, 1530 (1910).

[10]) Baeyer, A. *278*, 108 (1893); Harries und v. Splawa-Neyman, B. *42*, 693 (1909).

[11]) Straus, A. *342*, 197 (1905).

[12]) Michael, J. pr. *46*, 221 (1891); *52*, 353 (1895).

Diese Entziehung des Halogens gelingt auch bei gewissen Dihalogenstyrolen, wenn man sie in absolutem Äther mit **Natrium** behandelt. So liefert das p-Methyl-α-ω-dichlorstyrol damit *p-Tolylacetylen*[1])

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CHCl + Na_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots CH + 2\,NaCl.$$

Ebenso verhalten sich einige Homologe, B. *33*, 3261 (1900), nicht dagegen das p-Methoxy-α-ω-dichlorstyrol, das das Halogen nur beim Erhitzen unter Druck auf 90° abgibt[2]).

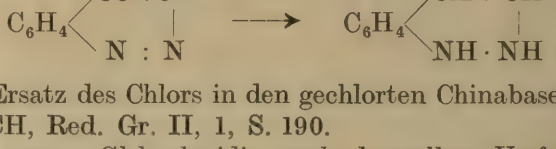
3. Reduktion halogenhaltiger Basen und heterocyclischer Verbindungen.

Das Halogen in heterocyclischen Basen läßt sich auf die verschiedenste Weise durch Wasserstoff ersetzen; in vielen Fällen muß das Reduktionsmittel ganz der Natur der Base angepaßt werden. In der Pyridinreihe scheint am besten **Zinn und Salzsäure** zu wirken; man erwärmt z. B. Chlornicotinsäure so lange damit auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, dampft ab, entzinnt durch Schwefelwasserstoff und fällt mit Kupferacetat *nicotinsaures* Kupfer[3])

$$\overset{(1)}{C_5H_3N} \cdot \overset{(2)}{Cl} \cdot \overset{(5)}{COOH} \rightarrow \overset{(1)}{C_5H_4N} \cdot \overset{(3)}{COOH}.$$

Mit demselben Erfolge werden halogenierte Pyridincarbonsäuren vom Halogen befreit, wenn man sie mit konz. Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1,9) im Rohr erhitzt[4]).

Der Ersatz des selbst sehr leicht beweglichen Halogenatoms im Chlorcinnolin gelingt nur nach der Methode von Königs[5]), indem man es (5 g) mit 100 ccm 15%iger **Schwefelsäure** und 5 g **Eisenfeile** 2 Stunden lang schüttelt. Man filtriert, versetzt mit fester Soda, äthert öfter aus und behandelt die ätherische Lösung mit Kohle. Man erhält nach dem Verdunsten des Äthers krystallinisches *Dihydro-cinnolin*. Es hat also gleichzeitig Wasserstoffaufnahme stattgefunden[6])

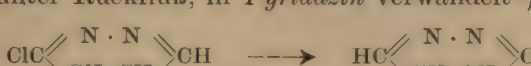


Über den Ersatz des Chlors in den gechlorten Chinabasen nach Königs vgl. C(OH) → CH, Red. Gr. II, 1, S. 190.

Behandelt man α-Chlorlepidin nach demselben Verfahren, um es in *Lepidin* überzuführen, so versagt die Methode, sie gelingt dagegen beim Jodlepidin, das man durch Erhitzen mit etwas Jodkalium, rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (127°) auf 100° aus Chlorlepidin leicht erzeugen kann, durch mehrtägiges Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile. Aus der alkalisch gemachten Lösung treibt man das *Lepidin* im Dampfstrom ab[7]).

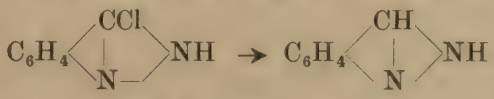
[1]) Kunckell und Gotsch, B. *33*, 2656 (1900).
[2]) Kunckell und Eras, B. *33*, 3265 (1900); *36*, 915 (1903).
[3]) v. Pechmann und Welsh, B. *17*, 2392 (1884).
[4]) Seyfferth, J. pr. *34*, 241 (1886); E. Fischer, Heß und Stahlschmidt, B. *45*, 2463 (1912). [5]) Königs, B. *28*, 3144 (1895).
[6]) Busch und Rast, B. *30*, 521 (1897). [7]) Byvanck, B. *31*, 2153 (1898).

Andererseits hat Knorr[1]) schon früher gezeigt, daß das α-Chlorlepidin durch Erhitzen mit etwas **Phosphor** und **Jodwasserstoffsäure** auf 170° glatt zu *Lepidin* reduziert werden kann. Ebenso wird Chlorpyridazin, aber schon beim Erhitzen unter Rückfluß, in *Pyridazin* verwandelt[2])



ferner 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol in *Phenyl-methyl-pyrazol*, und analoge Verbindungen[3]).

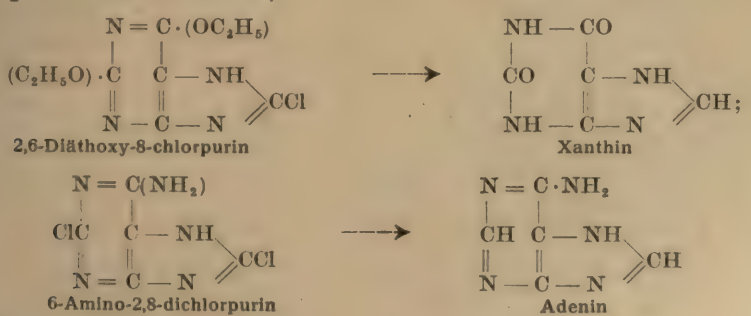
Um Chlorindazol zu *Indazol* zu reduzieren, bedient man sich am besten des **Zinkstaubes und Salzsäure,** wodurch leicht Reduktion eintritt, während Natrium und Alkohol den Ersatz nur unvollkommen bewirken[4]).



Auch **Zinkstaub und Eisessig** führt zum Ziel, wie bei den Lutidinohalogenindazolen[5]).

Auch beim Jodthioxen verläuft die Reduktion mittels Natrium und Alkohol unvollständig; leicht dagegen beim einstündigen Kochen mit **alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub.** Das Verfahren eignet sich zur Gewinnung reinen *Thioxens* aus Rohthioxen[6]).

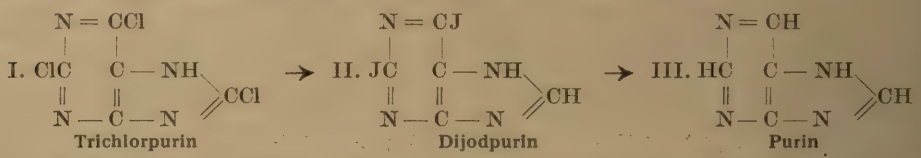
Um aus halogenierten Purinen halogenfreie Purinkörper zu erhalten, verwendet man die zehnfache Menge rauchender **Jodwasserstoffsäure** unter Erwärmen oder in der Kälte **unter Zusatz von Jodphosphonium.** Die Reduktion erfolgt meist glatt bei allen Halogenpurinen, die außer Halogen noch Sauerstoff, Schwefel oder NH_2 enthalten[7]). Man löst z. B. 2,6-Diäthoxy-8-chlorpurin in der zehnfachen Menge Jodwasserstoff (1,96), fügt einen Überschuß von feingepulvertem Phosphoniumjodid hinzu und schüttelt dauernd. Das ausgeschiedene Jod verschwindet und man erhält nach ¾ Stunden eine fast farblose Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade spaltet sich das darin enthaltene *Diäthoxypurin* und es entsteht ein Krystallbrei von jodwasserstoffsaurem *Xanthin*, das nach dem Abdampfen zur Trockne durch Ammoniak zerlegt wird. Genau so vollzieht sich die Reduktion des 6-Amino-2,8-dichlorpurins zum *Adenin*[8]).



[1]) Knorr, A. *236*, 99 (1886). [2]) Gabriel, B. *42*, 658 (1909).
[3]) Michaelis und Behn, B. *33*, 2606 (1900); Michaelis und Schäfer, A. *407*, 238 (1914). [4]) E. Fischer und Seuffert, B. *34*, 797 (1901).
[5]) Michaelis, A. *366*, 324 (1909). [6]) Messinger, B. *18*, 1636 (1885).
[7]) E. Fischer, B. *32*, 459 (1899). [8]) E. Fischer, B. *30*, 2235, 2240 (1897).

Bei sauerstofffreien Chlorpurinen gelingt die Reduktion nicht in dieser Weise, weil neben Halogen auch ein Kohlenstoffatom entfernt wird. Sie läßt sich aber ausführen auf Grund der Beobachtung, daß konzentrierte Jodwasserstoffsäure bei 0° Jodpurine bildet, die bei der geringen Affinität des Jods zum Kohlenstoff durch bloßes Kochen mit **Wasser und Zinkstaub** totale Reduktion zu *Purinen* erleiden.

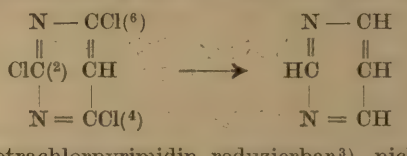
2,6,8-Trichlorpurin (I) wird bei 0° durch Jodwasserstoff (1,96) und Phosphoniumjodid in *2,6-Dijodpurin* (II) verwandelt, wovon 1 Teil in 900 Teilen Wasser gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub eine Stunde rückfließend gekocht wird unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestroms. Man filtriert dann den das Purin als Zinkverbindung enthaltenden Zinkstaub ab, erhitzt ihn mit der fünffachen Menge Wasser und leitet ½—¾ Stunde Schwefelwasserstoff ein; dann filtriert man wieder und erhält nach dem Eindampfen des Filtrats das *Purin* (III) als nahezu farblose Masse.



In ähnlicher Weise wird das 7-Methyl-2-jodpurin zum *7-Methylpurin* und das 9-Phenyljodpurin zum *9-Phenylpurin* reduziert[1]).

Analog, nur leichter, lassen sich die verwandten gechlorten Pyrimidine, die man aus Uracilen oder Barbitursäure durch Phosphoroxychlorid gewinnen kann, zu *Pyrimidinen* reduzieren.

Reduktion von Trichlorpyrimidin zu Pyrimidin. 5 g 2,4,6-Trichlorpyrimidin werden mit 35 g Zinkstaub und 500 g Wasser rückfließend erhitzt, bis keine Öltropfen mehr zurückfließen. Dann destilliert man, solange Sublimatlösung aus dem Destillat noch ein weißes Doppelsalz abscheidet, das durch Destillation mit Schwefelnatrium zerlegt wird. Aus diesem Destillat scheidet festes Kali das *Pyrimidin* ab[2]).



Ebenso ist das Tetrachlorpyrimidin reduzierbar[3]), nicht dagegen das 2-Chlor-4,5,6-Diamino-methyl-pyrimidin, das aber durch rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in *4,5,6-Diamino-methyl-pyrimidin* übergeführt werden kann[4]).

Auch durch katalytische Reduktion mittels **Palladium und Wasserstoff** lassen sich Halogenatome durch Wasserstoff ersetzen. Das leicht zugängliche 8-Chlorcoffein wird so zu *Coffein* reduziert[5]).

Gewisse halogenierte Basen lassen sich durch die üblichen Reduktionsmittel nicht reduzieren, sei es, daß diese nicht einwirken oder daß Spaltung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt. Hier läßt sich zuweilen eine glatte Reduktion bewirken durch **Zinkstaub und konzentrierte Jodwasserstoffsäure** bei niedriger Temperatur.

So geht das Dimethyl-α-jodmethyl-pyrrolidinammoniumjodid (I) oder die entsprechende Dibromverbindung in *Dimethyl-α-methyl-pyrrolidin-ammoniumjodid* (II) über, wenn man ersteres (20 g) mit 160 g Jodwasserstoffsäure (1,7) übergießt und unter Eis-Kochsalzkühlung 20 g Zinkstaub bei höchstens 0° einträgt. Man läßt über Nacht

---

[1]) E. Fischer, B. *31*, 2550 (1898). [2]) Gabriel, B. *33*, 3666 (1900).
[3]) Emery, B. *34*, 4178 (1901). [4]) Gabriel u. Colman, B. *34*, 1245 (1901).
[5]) Rosenmund und Zetzsche, B. *51*, 582 (1918).

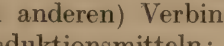
stehen und fällt nach der Filtration aus der eingeengten Lösung durch konzentrierte Natronlauge das quartäre Jodid, das bald krystallinisch erstarrt[1]).

Genau ebenso kann Monobromtropan-brommethylat zu *Tropan-brommethylat* reduziert werden. Die Methode scheint besonders da am Platze, wo Halogenwasserstoffabspaltung vermieden werden soll (l. c.).

Die gleiche Methode ist mit Erfolg verwandt worden zur Reduktion des α-(ω-Jodäthyl-)pyridins, das nach 18—20-stündigem Stehen mit dem Gemisch *α-Äthylpyridin* liefert[2]). Ferner ist so das Jodconiin $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ in *Coniin* überführbar[3]) und das α-Methyl-α^1-[2-bromäthyl]-pyridin durch Zinkstaub und Salzsäure in *α-Methyl-α^1-äthyl-pyridin*[4]).

5-Brom-5'-alkoxy-hydurilsäure läßt sich durch Behandeln mit milden Reduktionsmitteln, wie Jodkalium oder Natriumsulfit zu 5-Alkoxy-hydurilsäure reduzieren[5]).

Der Ersatz von an Stickstoff gebundenem Halogen in ringförmigen (und wohl auch anderen) Verbindungen gelingt mit verschiedenen schwach wirkenden Reduktionsmitteln:



Chlor-nortropidin wird in *Nortropidin*, Chlor-nortropan in *Nortropan* umgewandelt, wenn diese Substanzen mit **Zinkstaub und Wasser, Natriumamalgam** oder **Natriumbisulfit** behandelt werden[6]). Monobrom-dihydrotetrazin-dicarbonsäure liefert beim Schütteln mit **Schwefelwasserstoffwasser** *Dihydro-tetrazin-dicarbonsäure*:

während Schwefeldioxyd unter Abspaltung von Bromwasserstoff Tetrazindicarbonsäure erzeugt[7]).

4. Ersatz von Halogen an olefinischen Doppelbindungen durch Wasserstoff.

Um Halogen, das an einer olefinischen Doppelbindung steht, durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne diese zugleich aufzuheben, bedient man sich fast ausschließlich des **Zinkstaubs,** den man auf die alkoholische oder eisessigsaure Lösung des Halogenkörpers einwirken läßt. Die Einwirkung von metallischem Natrium auf feuchtätherische Lösungen ist wegen der Gefahr von Wasserstoffanlagerungen weniger empfehlenswert. Die Verwendung des ersteren Reduktionsmittels ist sogar bei stereoisomeren Halogenverbindungen am Platze, bei denen Umlagerungen ausgeschlossen werden sollen.

[1]) Willstätter, B. *33*, 375 (1900).
[2]) Königs und Happe, B. *35*, 1345 (1902).
[3]) Löffler, B. *42*, 116 (1909). [4]) Löffler und Thiel, B. *42*, 132 (1909).
[5]) Biltz und Heyn, B. *52*, 1298 (1919).
[6]) Willstätter und Jglauer, B. *33*, 1636 (1900); vgl. v. Braun und Räth, B. *53*, 606 (1920). [7]) E. Müller, B. *41*, 3116 (1908).

Die halogenierten Zimtsäuren lassen sich so leicht zu Zimtsäuren reduzieren. α-Bromzimtsäure (Schmelzpunkt 131°) muß allerdings sehr lange in alkoholischer Lösung mit Zinkfeile gekocht werden, am besten dreimal je 5 Stunden, indem man jedesmal die Säure aus dem Zinksalz wieder freimacht. Es entsteht Zimtsäure[1]). Viel leichter ist die β-Bromallozimtsäure (Schmelzpunkt 159°) reduzierbar. Man erhitzt 30 g davon in 300 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden mit 60 g Zinkstaub auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann filtriert man, versetzt mit Wasser, dampft ein, zerlegt das Zinksalz durch Salzsäure und zieht mit Äther die *Allozimtsäure* aus (95% Ausbeute).

Die gewöhnliche β-Bromzimtsäure (Smp. 133°), genau so behandelt, gibt sofort gewöhnliche Zimtsäure[2]). Nach Michael soll bei der Reduktion der Bromallozimtsäure außer Allozimtsäure auch Iso(?)zimtsäure oder vielleicht auch Hydrozimtsäure entstehen[3]).

Chlorverbindungen sind für die Reduktion weniger geeignet, da das Chlor viel schwerer zu ersetzen ist.

Behandelt man Bromisostilben mit Eisessig und Zinkstaub, Eisessig und Natriumamalgam oder am besten mit Zinkstaub und Alkohol von 90%, so erhält man öliges *Isostilben* fast ohne Umlagerung zum festen Stilben[4]).

Auch durch Behandeln solcher Halogenverbindungen mit **Aluminiumamalgam** wird nur das Halogen durch Wasserstoff ersetzt, die Doppelbindung dagegen nicht aufgehoben. So wird β-Chlorcrotonsäureester in *Crotonsäure* übergeführt[5]), indem das entstehende Aluminiumchlorid verseifend auf den Ester einwirkt. Vgl. dagegen zur Wirkung des Aluminiumamalgams Red. Gr. XIII, 2, S. 260.

Mit Hilfe katalytischer Reduktionsmethoden kann in gewissen Fällen ebenfalls ein Austausch von Halogen gegen Wasserstoff herbeigeführt werden. Chlorcrotonsäure liefert, ebenso wie mit Natrium- und Aluminiumamalgam, mit **Wasserstoff** und fein verteiltem **Palladium** *Crotonsäure*[6]). In andern Fällen gelingt der Ersatz nicht ohne gleichzeitige Aufhebung der Doppelbindung[7]).

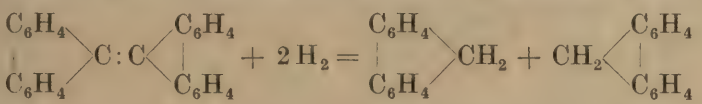
Zuweilen ist das Halogen an die Doppelbindung so fest gekettet, daß es ohne gleichzeitige Aufhebung dieser nicht herausgenommen werden kann. 1-Chlor2-phenylcumaron kann weder durch Natriumamalgam noch durch Zink und Säuren entchlort, sondern nur durch **Natrium und Alkohol** reduziert werden, und zwar zum 2-Phenylcumaran[8]). Ebenso verhält sich das 1,4,6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylcumaron, das durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure nur in 1,4,6-Tribrom-2,5-dimethylcumaron übergeht[9]):

[1]) Liebermann, B. *28*, 136 (1895).
[2]) Liebermann und Scholz, B. *25*, 950 (1892).
[3]) Michael, B. *34*, 3640 (1901); *36*, 900 (1903).
[4]) J. Wislicenus, C. *1901*, I, 464.
[5]) Hans Wislicenus, J. pr. *54*, 59 (1896).
[6]) Rosenmund und Zetzsche, B. *51*, 578 (1918).
[7]) Borsche und Heimbürger, B. *48*, 452 (1915).
[8]) Stoermer, B. *36*, 3984 (1903).
[9]) Baeyer und Seuffert, B. *34*, 50 (1901); Fries, A. *372*, 205 (1910).

In einigen Fällen können bei gewissen Halogenverbindungen der Terpenreihe mit konjugierten Doppelbindungen durch Natrium und Alkohol Enthalogenierungen eintreten ohne Aufhebung der Doppelbindungen, vgl. dazu Red. Gr. XIII, 2.

XVI. Spaltung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder anderen Elementen durch Reduktion.

Spaltungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen unter Addition von Wasserstoff an die Bruchstücke sind im allgemeinen recht selten beobachtet. Die angebliche Reduktion und Aufspaltung des Benzols durch Jodwasserstoffsäure hat sich als Übergang des primär entstandenen Hexamethylens im Methylpentamethylen herausgestellt[1]), dagegen scheinen reduktive Spaltungen zu gelingen bei größerer Anhäufung von Doppelbindungen oder großer Spannung innerhalb eines Ringsystems. So geht der rote Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthen beim Glühen mit **Zinkstaub** in *Fluoren* über[2]):

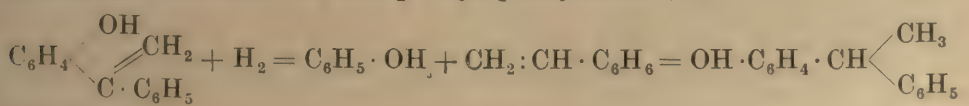


Das eine ähnliche Anhäufung von Doppelbindungen zeigende Diphenylindon wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure reduziert und gespalten in *Triphenyl-propan*[3]):

Dianisyl-phenyl-acetonitril wird durch tagelanges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (sp. G. 2,0) und Phosphor unter gleichzeitiger Verseifung gespalten in *Phenol* und *Oxy-diphenyl-essigsäure*[4]):

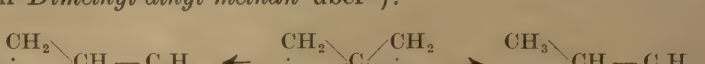
Durch **Natrium und Alkohol** werden derartige Nitrile zwischen dem Methankohlenstoff und der Cyangruppe gespalten. Triphenyl-aceto-nitril liefert *Blausäure* und *Triphenylmethan*[5]), ebenso Dianisyl-phenyl-acetonitril[6]), das aber gegen Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig sehr beständig ist.

o-Oxydiphenyl-äthylen wird beim Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure gespalten in *Phenol* und *Styrol*, die sich aber alsbald wieder miteinander kondensieren zum p-Oxydiphenyläthan[7]):



[1]) Kishner, C. *1903*, II, 1342. [2]) Gräbe, B. *25*, 3147 (1892).
[3]) V. Meyer und Heyl, B. *28*, 2776 (1895); Dahl, B. *29*, 2839 (1896).
[4]) Vorländer, B. *44*, 2473 (1911). [5]) Biltz, A. *296*, 253 (1897).
[6]) Vorländer, B. *44*, 2471 (1911).
[7]) Stoermer und Kippe, B. *36*, 3998 (1903).

In dem starke Spannungen aufweisenden sogenannten Spirocyclan tritt bei Anwendung katalytischer Reduktion Ringsprengung ein. Durch **Palladium** und Wasserstoff geht es in *Äthyl-trimethylen*, durch **Nickel und Wasserstoff** bei 200° in *Dimethyl-äthyl-methan* über[1]):

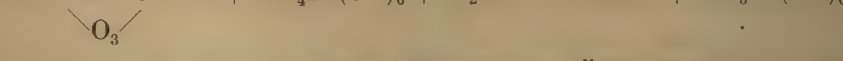


Eine ganze Reihe von Spaltungen sind bei Mesitylenderivaten unter dem Einfluß von konzentrierter **Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor** beobachtet, die im wesentlichen aber mehr hydrolytischer Natur sein dürften. Die Alkylmesitylene zerfallen damit alle unter Abspaltung von *Mesitylen*, und zwar um so leichter, je kleiner das Alkyl ist. Isodurol liefert schon bei 160—180° Mesitylen, Äthylmesitylen bei 200°, Propylmesitylen bei 250°. Hexamethylbenzol liefert schon bei 200° Mesitylen. Auch die Acylmesitylene zerfallen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bei 120° in Mesitylen und Fettsäuren[2]).

Eine auffallend leichte Spaltung zwischen Kohlenstoffatomen tritt ein bei der Einwirkung von **Natriumamalgam** auf die N-Phenyl-osotriazol-carbonsäure, die damit in *Blausäure* und *Phenylhydrazido-essigsäure* zerfällt[3]).

Amino-hydurilsäure läßt sich durch **Zinnchlorür** in *Uramil* und *Barbitursäure* spalten und eine analoge Spaltung erleidet die Tetramethyl-hydurilsäure durch **Jodwasserstoff**[4]).

Ozonide sind bekanntlich leicht spaltbar. Wesentlich verbessert kann die Ausbeute an Aldehyden oder Ketonen aber werden, wenn man auf die Ozonide gleichzeitig gewisse Reduktionsmittel, wie besonders **Ferrocyankalium** einwirken läßt und das freiwerdende Alkali durch Essigsäure oder Schwefelsäure bindet:



Isoeugenol-ozonid gibt so 85% *Vanillin*, Ölsäureozonid etwa 80% *Nonylaldehyd*[5]). Für technische Zwecke läßt sich **schweflige Säure, Sulfit** oder **Zink und Säure** mit demselben Erfolge verwenden, besonders bei der Spaltung der Ozonide aus Braunkohlenteerölen, in die man am besten gasförmige schweflige Säure einleitet[6]).

Ozonide lassen sich bequem auch durch **Zinkstaub** in ätherischer Eis-

---

[1]) Zelinsky, B. *46*, 160 (1913).
[2]) Klages und Stamm, B. *37*, 1715 (1904).
[3]) v. Pechmann und Jonas, A. *262*, 277 (1891).
[4]) Biltz und Heyn, B. *52*, 1298 (1919).
[5]) Harries, D. R. P. 321567 (1920).
[6]) Harries, Kötschau und Albrecht, D. R. P. 332478 (1921).

essiglösung zu Aldehyden reduzieren. γ-Chlor-β-methyl-β-heptenozonid liefert so *γ-Chlorvaleraldehyd*[1]):

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$$

Bindungssprengungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch Reduktionsmittel sind häufig beobachtet worden; viele von ihnen sind letzten Endes hydrolytische Spaltungen, so beim 4-Methylpyrimidin[2]), bei Pyridincarbonsäuren[3]) u. a. Eine Reihe von wirklichen Spaltungen durch Reduktion ist bereits Red. Gr. VI, 6, besprochen, bei Aminoketonen. Besonders bearbeitet ist in neuerer Zeit das Gebiet der Reduktionen von quartären Ammoniumsalzen, bei denen in vielen Fällen Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung eintritt.

Trialkyl-phenyl-ammoniumsalze werden in wäßriger Lösung bei der **Elektrolyse** an Bleikathoden fast glatt in *Benzol* und *Trialkylamine* gespalten[4]):

$$C_6H_5N(CH_3)_3J + H_2 = HJ + C_6H_6 + N(CH_3)_3.$$

Bei der geringen Haftfestigkeit ungesättigter Gruppen am Stickstoff ist deren Abspaltung bei der Reduktion zu erwarten. Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid liefert daher bei der Elektrolyse *Dimethylanilin* und *Propylen*:

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_3H_5 \cdot J + H_2 = C_3H_6 + C_6H_5 N(CH_3)_2 + HJ,$$

dagegen spaltet sich Dimethyl-phenyl-oxäthyl-ammoniumjodid mit guter Ausbeute in *Dimethylamino-alkohol* und *Benzol*(?)[5]):

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2OH) \cdot J \rightarrow HJ + (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + C_6H_6(?)$$

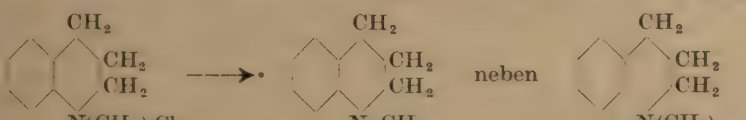
Natriumamalgam ist auf Phenyl-trimethyl-ammoniumverbindungen ohne Einwirkung, während Benzylverbindungen und solche mit ungesättigten Gruppen gespalten werden; ebenso Phenäthylverbindungen[6]):

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NR_3 \cdot Cl + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_3 + NR_3 + HCl$$

$$(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)Cl + H_2 = N(CH_3)_3 + C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + HCl$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl + NaOH = C_6H_5 \cdot CH : CH_2 + N(CH_3)_3 + NaCl + H_2O$$

Die quartären Ammoniumsalze von alkylierten Tetrahydro-chinolinen und -isochinolinen werden durch Natriumamalgam in folgendem Sinne gespalten[7]):

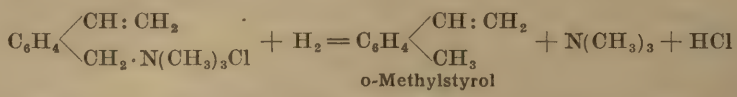


Dimethyltetrahydro-chinoliniumchlorid — Kairolin — γ-Dimethylamino-propyl-benzol

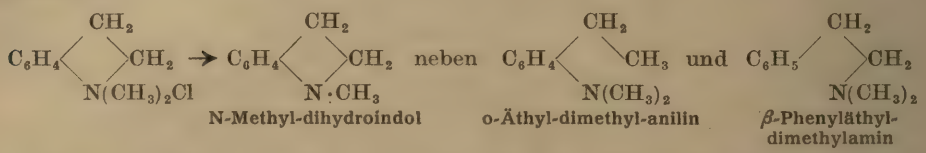
Dimethyl-tetrahydro-isochinoliniumchlorid — Dimethylaminomethyl-styrol

[1]) Helferich u. Dommer, B. *53*, 2009 (1920). [2]) Byk, B. *36*, 1924 (1903).
[3]) Weidel, B. *25*, R. 904 (1892); *26*, R. 8 (1893); *27*, R. 193 (1894).
[4]) Emmert, B. *42*, 1507, 1997 (1909). [5]) Emmert, B. *45*, 430 (1912).
[6]) Emde, Ar. *247*, 380, 385 (1909); *249*, 111, 118, 354, 371 (1911); B. *42*, 2590 (1909).
[7]) Emde, A. *391*, 88 (1912; v. Braun und Aust, B. *49*, 801 (1916); v. Braun und Neumann, B. *50*, 50 (1917); *49*, 1283, 2613 (1916).

Das Chlormethylat letzterer Base spaltet sich bei nochmaliger Behandlung mit Natriumamalgam folgendermaßen:



Das Chlormethylat des N-Methyl-dihydro-indols verfällt folgender Sprengung:



Reine Reduktionsspaltungen sind auch die des Cumarons und seiner Derivate durch Natrium und Alkohol oder Jodwasserstoff, die zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff erfolgen. Cumaron wird nach beiden Methoden, nach der ersteren[1]) nur zum Teil, vollständiger nach der zweiten, in *o-Äthylphenol* übergeführt[2]).

Behandelt man 1-Phenylcumaron mit Natrium und Alkohol, so geht es fast glatt in *o-Oxydibenzyl* über[3]):

Ganz analog liefern die Phenylchromane *Oxydiphenyl-propane*[4]).

Ähnlich werden Ester durch katalytische Hydrierung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gespalten. Benzylacetat liefert mit **Nickel und Wasserstoff** bei 180° *Toluol und Essigsäure*[5]), Benzylbenzoat wird in Xylollösung durch **Palladium und Wasserstoff** teilweise in Benzoësäure und Toluol gespalten[6]).

XVII. $NO_2(NO) \longrightarrow NH_2$, $NHOH \longrightarrow NH_2$.

1. Reduktion mit Schwefelammonium und Schwefelalkali. (S. 313.)
2. Zink oder Zinn und Säure. (S. 315.)
3. Eisen und Säure; Kupfer und Säure. (S. 318.)
4. Eisen und Alkalien, Zinkstaub und Alkali. (S. 319.)
5. Reduktion durch Elektrolyse. (S. 321.)
6. Katalytische Reduktionen. (S. 322.)
7. Natriumhydrosulfit und Bisulfit. (S. 323.)
8. Natriumamalgam und Aluminiumamalgam. (S. 324.)
9. Phenylhydrazin und Hydrazin. (S. 325.)
10. Titansulfat und Titantrichlorid. (S. 325.)
11. Phosphor und Wasser oder Säure; unterphosphorige Säure. (S. 326.)
12. Bromwasserstoff. (S. 326.)

---

[1]) Alexander, B. *25*, 2409 (1892).
[2]) Baeyer und Seuffert, B. *34*, 52 (1901).
[3]) R. Stoermer, B. *36*, 3982 (1903).
[4]) Nierenstein und Greenwood, Soc. *117*, 1594 (1920).
[5]) Sabatier und Murat, C. r. *156*, 424 (1913).
[6]) Rosenmund und Heise, B. *54*, 640 (1921).

13. Aluminiumchlorid. (S. 327.)
14. Reduktion aliphatischer Nitrokörper. (S. 327.)
15. Reduktion von Nitrosaminen und Nitraminen zu Hydrazinen und Rückbildung von Aminen aus Nitrosaminen. (S. 327.)
16. $NHOH \rightarrow NH_2$. Aminoxyde $\rightarrow$ Amine. (S. 329.)

1. Reduktion mit Schwefelammonium oder Schwefelalkali.

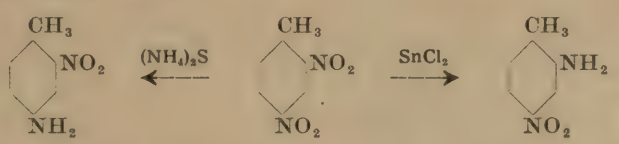
Die von Zinin[1]) aufgefundene Reduktionsmethode aromatischer Nitrokörper zu Anilinen findet heute nur noch beschränkte Anwendung.

Man sättigt dazu eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei leicht die Reduktion zum *Anilin* vor sich geht. Halogennitroverbindungen und Dinitrokörper werden nur reduziert, wenn der andere Substituent nicht in o-Stellung geht, also z. B. symm. Nitrodichlorbenzol, sonst wird das Halogen oder die Nitrogruppe durch schwefelhaltige Reste ersetzt[2]). In gewissen Fällen wirkt Schwefelammonium, unter Druck bei 120° angewandt, besser als im offenen Gefäß, so bei den o-Nitrodiphenylaminen[3]). Bei starker Kühlung entstehen Hydroxylamine, vgl. Gr. XVIII, 2.

Zur partiellen Reduktion von Polynitrokörpern ist Schwefelammonium ausgezeichnet brauchbar, wenigstens für das Laboratorium. Gewöhnlich wird in Polynitroverbindungen nur eine Nitrogruppe reduziert, doch wird in siedender wässriger Lösung s. Trinitrobenzol zu *Nitrophenylendiamin* und 3.5-Dinitrobenzoësäure ebenso zu *Diaminobenzoësäure* reduziert[4]).

Reduktion von Dinitro- zu Nitroamidoverbindungen. Man löst z. B. 10 Teile m- oder p-Dinitrobenzol in 30 Teilen Alkohol (90%), versetzt mit 5—8 g konzentriertem Ammoniak und behandelt unter zeitweisem Erwärmen mit Schwefelwasserstoff, bis die Gewichtszunahme 6 g beträgt. Dann fällt man mit Wasser und kocht das *Nitranilin* mit Salzsäure aus[5]).

Behandelt man o-p-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium, so verhindert das Methyl die Reduktion der o-ständigen Nitrogruppe, es wird nur *o-Nitro-p-toluidin* gebildet[6]), nicht *p-Nitro-o-toluidin*, eine Verbindung, die man dagegen durch Behandeln mit der berechneten Menge Zinnchlorür (s. u. bei 2, S. 316) ausschließlich erhält[7]).



Die gleichen Reaktionen erfolgen auch bei Derivaten, z. B. dem o,p-Dinitrostilben[8]), aber bei anders substituierten m-Dinitroverbindungen kann

[1]) Zinin, J. pr. [1] *27*, 149 (1842); A. *44*, 286 (1842).
[2]) Beilstein und Kurbatow, B. *11*, 2056 (1878).
[3]) Schöpff, B. *23*, 1842 (1890); Jacobson, Fertsch und Fischer, B. *26*, 681 (1893). [4]) Korczynski und Piasecki, C. *1921*, I, 866.
[5]) Beilstein und Kurbatow, A. *176*, 44 (1875).
[6]) Beilstein und Kuhlberg. A. *155*, 14 (1870).
[7]) Anschütz und Heusler, B. *19*, 2161 (1886).
[8]) Thiele und Escales, B. *34*, 2844 (1901).

auch der umgekehrte Fall eintreten. o,p-Dinitro-benzoësäure liefert in alkalischer Lösung beide *Nitro-amino-benzoësäuren* nebeneinander[1]).

Auch bei partiellen Reduktionen gelingt der Ersatz einer Nitrogruppe zuweilen besser in alkoholischer Lösung im Druckgefäß. Man erhält so aus Dinitromesitylen 80% Ausbeute an *Nitromesidin*[2]).

Die aus Phenolen leicht zugänglichen Nitrosophenole lassen sich sehr bequem durch Schwefelammon zu *Aminophenolen* reduzieren, so daß sich dies Verfahren zur Darstellung der p-Verbindungen eignet[3]).

An Stelle des Schwefelammoniums ist neuerdings in der Technik vielfach das billige **Schwefelnatrium** zu Reduktionen von Nitrogruppen verwandt worden, so z. B., um Dinitro-diamino-anthrachinon in *Tetramino-anthrachinon* überzuführen[4]), auch für die Reduktion der Nitro-anthrachinon-sulfosäure[5]) oder noch höhermolekularer Verbindungen, wie des Dinitro-dimethyl-dianthrachinonyls zur Diaminoverbindung[6]).

o- und p-Nitrophenol wird durch Schwefelnatrium bei Gegenwart von Natronlauge ziemlich gut in *o-* und *p-Aminophenol* übergeführt.[7]).

Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, daß für partielle Reduktionen das Schwefelnatrium oder noch besser das **Natriumsulfhydrat** dem Schwefelammonium überlegen ist, weil der Reduktionswert des Sulfhydrats größer ist und sich während der Reaktion kein Schwefel abscheidet.

Reduktion eines Dinitrokörpers mit Natriumsulfhydrat. Man löst 17 g m-Dinitrobenzol in 150—170 ccm Alkohol, versetzt die kochende Lösung allmählich mit der berechneten Menge Natriumsulfhydratlösung (1,5 Mol.), destilliert dann den Alkohol ab, fällt mit Wasser und saugt das *Nitranilin* ab (Ausbeute 13 g). Die wäßrige Lösung gibt beim Eindampfen Natriumthiosulfat:

$$4\,C_6H_4(NO_2)_2 + 6\,NaSH + H_2O = 4\,C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2 + 3\,Na_2S_2O_3.$$

Das Verfahren, das bei den Homologen ebenso ausführbar ist, ist auch technisch[8]). Natriumsulfid, Na_2S, das, um die Wirkung der Hydroxylionen abzuschwächen, bei Gegenwart von Essigester angewandt wird, liefert zwar auch *Nitroanilin*, daneben aber noch eine kleine Menge *Dinitro-azoxybenzol*. Natriumdisulfid Na_2S_2 liefert 87% *m-Nitroanilin* neben 5,5% derselben Azoxyverbindung[9]).

Natriumsulfhydrat, Darstellung und Bestimmung. *Man sättigt eine Lösung des billigen käuflichen Schwefelnatriums, $Na_2S,9H_2O$ mit Schwefelwasserstoff und verdrängt den Überschuß davon durch Wasserstoff. Die Bestimmung wird erforderlichenfalls jodometrisch oder mittels Ferrisulfat und Permanganat vorgenommen.*

Dinitroazo- und Dinitro-azoxybenzol werden durch Natriumsulfhydrat, in wäßrig-alkoholischer Lösung glatt zu *Diamino-azobenzol* reduziert[10]), während Ammoniumsulfhydrat die genannten beiden Stoffe in *Dinitrohydrazobenzol* verwandelt.

---

[1]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 204884 (1908).
[2]) Küster und Stallberg, A. *278*, 213 (1894).
[3]) Jacobs und Heidelberger, Am. Soc. *39*, 2188 (1917); Claisen, A. *418*, 101, 103 (1919). [4]) Bayer & Co., D. R. P. 143804 (1903).
[5]) R. Schmidt, B. *37*, 71 (1904). [6]) Scholl, B. *43*, 348 (1910).
[7]) Vidal, D. R. P. 95755 (1898).
[8]) vgl. z. B. Bayer & Co., D. R. P. 247818 (1912).
[9]) Brand, J. pr. *74*, 466, 467, 469 (1906).
[10]) Witt und Kopetschni, B. *45*, 1136 (1912).

Das jetzt käufliche **Natriumdisulfid,** das man sich auch bequem durch Kochen einer Lösung von 240 Teilen Schwefelnatrium mit 32 Teilen Schwefel und 200 Teilen Wasser unter Rückfluß herstellen kann, wirkt auch auf Mononitrokörper ein und kann zur Gewinnung des *Anilins* benutzt werden, wenn man die so dargestellte Lösung mit 123 Teilen Nitrobenzol unter Turbinieren kocht[1]).

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O + Na_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + Na_2S_2O_3.$$

Auch zur Reduktion von Halogen-nitrobenzolen ist das Disulfid gut verwendbar. m-Chlor-nitrobenzol gibt 70% *m-Chloranilin*, neben wenig der Azoxyverbindung. Ebenso Dichlor- und Dibrom-nitrobenzol[2]).

Auch die Reduktion mehrerer Nitrogruppen scheint mittels Schwefelnatrium erreichbar. Nach Wirth[3]) geht p-Dinitro-diphenylamin durch Schmelzen mit krystallisiertem $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ bei 100—150° in *Diamino-diphenylamin* über.

2. Zink oder Zinn und Säure.

Zink und Salzsäure, zuerst von A. W. Hofmann[4]) zur Reduktion von Nitrokörpern verwandt, findet kaum noch Anwendung, da sehr häufig chlorhaltige Nebenprodukte entstehen. In einigen Fällen, wie z. B. bei der p-Nitrobenzoësäure ist es überhaupt ohne Wirkung[5]). p,p-Dinitro-tolan wird aber am besten in alkoholischer Suspension durch Zinkstaub und Salzsäure zum *Diamino-tolan* reduziert[6]).

Zinkstaub und Eisessig-Salzsäure kann mit gutem Erfolge zur Reduktion gewisser komplizierter o-Nitroverbindungen benutzt werden[7]), und Zinkstaub und Essigsäure läßt sich zur Reduktion von acylierten Nitrophenolen in einer Lösung von Acetanhydrid verwenden[8]). Zinkstaub und etwas Salmiak reduzieren 3-Nitro-N-methyl-α-acetylindol in feuchter ätherischer Lösung glatt zur Aminoverbindung[9]).

Auch für aliphatische Nitrosoverbindungen eignet sich Zinkstaub und Essigsäure, wenn auch die Ausbeuten schlecht sind. α-Nitroso-propionester liefert *Alaninester*[10]).

Besonders geeignet ist dagegen **Zinn und Salzsäure,** speziell für das Laboratorium[11]). Man muß oft die der Gleichung

$$\underset{(123)}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{(357)}{3\ Sn} + \underset{(109{,}5)}{6\ HCl} = \underset{(93)}{C_6H_5 \cdot NH_2} + 2\ H_2O + \underset{(570)}{3\ SnCl_2}$$

entsprechende Menge Zinn anwenden, kommt aber in einfachen Fällen auch mit weniger aus, da auch **Zinnchlorür** (siehe auch weiter unten) in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure reduzierend wirkt.

$$\underset{(123)}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{(570)}{3\ SnCl_2} + \underset{(109{,}5)}{6\ HCl} = \underset{(93)}{C_6H_5 \cdot NH_2} + 2\ H_2O + \underset{(783)}{3\ SnCl_4}.$$

---

[1]) Kunz, D. R. P. 144809 (1903).
[2]) Blanksma, R. *28*, 105 (1908); C. *1909*, I, 1647.
[3]) Wirth, D. R. P. 139568 (1903).
[4]) A. W. Hofmann, A. *55*, 201 (1845).
[5]) Beilstein und Wilbrand, A. *128*, 257 (1863).
[6]) Reinhardt, B. *46*, 3598 (1913).
[7]) Borsche und Quast, B. *52*, 433 (1919).
[8]) v. Auwers und Eisenlohr, A. *369*, 229 (1909).
[9]) Diels und Dürst, B. *47*, 289 (1914).
[10]) J. Schmidt und Widmann, B. *42*, 1886 (1909).
[11]) Roussin, C. r. *52*, 797 (1861).

Man verwendet daher zur Darstellung von *Anilin* aus Nitrobenzol so viel Zinn, daß das entstehende Zinnchlorür mit einwirken kann und noch ein kleiner Überschuß verbleibt.

50 g Nitrobenzol werden mit 90 g Zinn (berechnet 72 g) und konzentrierter Salzsäure in einem L-kolben zur Reaktion gebracht, wobei zeitweise Kühlung notwendig. Ist der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden, so fügt man so viel Wasser hinzu, daß ausgeschiedenes Zinnsalz gelöst wird und treibt aus der alkalisch gemachten Lösung das Anilin mit Wasserdämpfen über.

Ist die Nitroverbindung schwer löslich, so wird am besten Alkohol als Lösungsmittel verwandt. Die Verwendung von Zinn bringt den Vorteil mit sich, daß die Basen häufig in Form von oft sehr schwer löslichen Zinndoppelsalzen, z. B. $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SnCl_6$, ausfallen, die abgesogen in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden können und danach beim Eindampfen der wäßrigen Lösung oder beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat des Amins liefern. So wird man verfahren, wenn zu erwarten ist, daß die freie Base an der Luft veränderlich ist. Zuweilen ist es zweckmäßig, das gebildete Zinntetrachlorid durch Eintragen von metallischem Zinn wieder zu Zinnchlorür zu reduzieren, weil dies leichter durch Schwefelwasserstoff fällbar ist als das Tetrachlorid, oder weil die Chlorhydrate der gebildeten Basen zuweilen schwer löslich sind und man dann die Zerlegung des Zinndoppelsalzes ersparen kann[1]).

In anderen Fällen übersättigt man die Zinnlösung mit Alkali und treibt das Amin im Dampfstrom über oder entzieht die Base durch Äther. Die reduzierte Lösung kann auch nach dem Eindampfen mit gelbem Schwefelammon behandelt werden, wobei das Schwefelzinn in Lösung geht und das Amin sich abscheidet. Bequemer dürfte es sein, falls die Base in Wasser nicht löslich ist, das Zinndoppelsalz durch Ammoniak zu zerlegen, Alkohol zur Lösung der Base hinzuzugeben, vom ausgeschiedenen Zinnhydrat abzufiltrieren und die alkoholische Lösung wieder mit Wasser zu fällen[2]).

Sehr stark reduzierend wirkt auch eine Lösung von **Zinnchlorür in Eisessig,** die mit **Salzsäuregas** gesättigt ist; mit einer solchen Lösung gelingen Reduktionen in der Kälte, wenn in der Hitze Verharzung eintritt[3]). Wie in alkoholischer, so können auch in ätherischer Lösung Reduktionen ausgeführt werden. Zinnchlorür, an sich in Äther nicht löslich, wird es leicht beim Einleiten von Salzsäuregas. Diese stark reduzierende Lösung dürfte sich für manche besonderen Fälle eignen[4]); vgl. Red. Gr. XXI.

Überhaupt ist Zinnchlorür in salzsaurer Lösung der Verwendung des Zinns selbst zuweilen vorzuziehen, so z. B. für die Reduktion o-nitrierter Basen[5]), vor allem aber für die partielle Reduktion von Polynitroverbindungen. Läßt man z. B. zu einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol die berechnete Menge (3 Mol.) Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2\,H_2O = 226$) in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter guter Kühlung und Umschütteln zutropfen, so

---

[1]) Nietzki und Hagenbach, B. *30*, 539 (1897); Witt und Brunner, B. *20*, 1025 (1887).

[2]) Meisenheimer, B. *33*, 3549 (1900).

[3]) Thiele und Dimroth, A. *305*, 114 (1899); Thiele und Escales, B. *34*, 2843 (1901); Pfeiffer und Sergiewskaja, B. *44*, 1108 (1911).

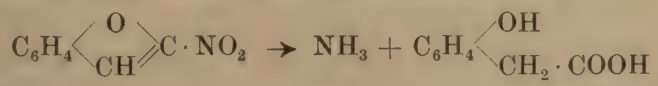
[4]) Dimroth, B. *40*, 2377 (1907); *50*, 1539 (1917).

[5]) Lellmann und Mayer, B. *25*, 3584 (1892).

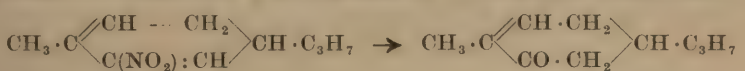
läßt sich aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung leicht *m-Nitroanilin* gewinnen. (Vgl. auch unter 1.)[1])

Auch **Zinnchlorür ohne Säure** kann als Reduktionsmittel gute Dienste leisten. Während bei dem Chlor-nitroso-orcin durch Zinn und Salzsäure neben der Reduktion der NO-gruppe gleichzeitige Entfernung des Chlors beobachtet wird, kann bei der Behandlung des Nitrosokörpers mit Zinnchlorür in absolutem Alkohol das *Chlor-amino-orcin* in guter Ausbeute erhalten werden[2]).

Die Reduktion von Nitrogruppen, die an Doppelbindungen stehen, führt bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure (u. a. Reduktionsmitteln) bekanntlich nur selten zu den zugehörigen Aminoverbindungen, sondern häufig unter Ablösung der NO_2-gruppe zu Umlagerungsprodukten. 1-Nitrocumaron liefert so neben NH_3 quantitativ *o-Oxyphenylessigsäure*[3]):



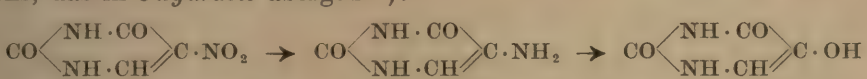
Nitro-α-phellandren liefert ganz analog (mit Zink und Eisessig) *Carvotanaceton*, ebenso Nitroanethol *p-Anisylaceton*, Nitroinden *Hydrindon*[4]):



Nitrophellandren — Carvotanaceton

Nitroanethol — Anisylaceton

Die Nitrogruppe kann dabei über die Aminogruppe hinweg in Hydroxyl übergehen, das dann eine Umlagerung erfährt, wie beim Nitrocumaron, oder die Hydroxylgruppe kann erhalten bleiben, wie bei der Reduktion des Nitrouracils, das in *Oxyuracil* übergeht[5]):

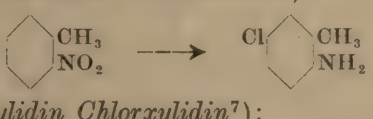


oder aber es entsteht, wie in den letztgenannten Fällen, eine Oximidogruppe, aus der durch Hydrolyse das Keton hervorgeht:

$$—C(NO_2):CH— \rightarrow —C(:NOH)\cdot CH_2— \rightarrow —CO\cdot CH_2—$$

Vgl. hierzu Red. Gr. XVIII, 1.

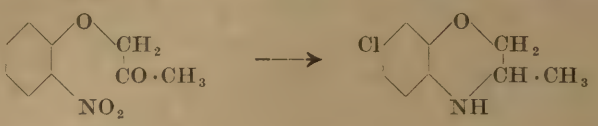
Ein Übelstand der Reduktionen mit Zinn ist das öfter beobachtete Auftreten von chlorhaltigen Nebenprodukten, in die das Chlor in p-Stellung ev. o-Stellung zur Amidogruppe eingetreten ist. So liefert o-Nitrotoluol als Nebenprodukt neben *o-Toluidin* auch *Chlortoluidin*[6]):



Nitro-p-Xylol neben *Xylidin Chlorxylidin*[7]):

[1]) Kekulé, Chem. d. Benzolderivate Seite 147; Anschütz und Heusler, B. *19*, 2161 (1886). [2]) Henrich, Taubert und Birkner, B. *45*, 313 (1912).
[3]) Stoermer und Kahlert, B. *35*, 1640 (1902).
[4]) Wallach, A. *332*, 323 (1904); *336*, 1, 32 (1904).
[5]) Behrend und Roosen, A. *251*, 235 (1889).
[6]) Beilstein u. Kuhlberg, A. *156*, 81 (1870). [7]) Jannasch, A. *176*, 55 (1875).

Nitromethylindazol gibt *Amino-methyl-chlorindazol*[1]), o-Nitro-phenoxyaceton neben dem normalen *Methyl-phenmorpholin* das *Chlor-methyl-phenmorpholin*[2]):



Solche chlorhaltigen Basen entstehen übrigens auch leicht bei Verwendung von Zinkstaub und Salzsäure, z. B. beim m-Nitrotoluol[3]), und ihre Entstehung dürfte zurückzuführen sein auf die Bildung von Phenylhydroxylaminen, bzw. durch Salzsäure daraus sich bildenden Chloraminen, die sich dann umlagern. In der Tat verwandelt konzentrierte Salzsäure Phenylhydroxylamin in gechlorte Basen[4]). Der Bildung dieser Nebenprodukte kann vorgebeugt werden durch Zusatz von Graphit, das die Überspannung des Zinns beseitigt, ähnlich wie das Platin bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure[5]).

3. Eisen und Säure; Kupfer und Säure.

Sehr gut gelingen die Reduktionen mit Hilfe von **Eisenfeile und Essigsäure,** die von Béchamp[6]) für diesen Zweck vorgeschlagen sind. Seit 1864 verwendet man die billigere **Salzsäure,** von der in der Technik nur etwa ein Vierzigstel der theoretisch nötigen Menge gebraucht wird, neuerdings auch Schwefelsäure. Wahrscheinlich wirkt das zuerst gebildete Ferrochlorid als Überträger, und es erfolgt die Reduktion durch Eisen und Wasser[7]):

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,Fe + 6\,HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,FeCl_3 + 2\,H_2O,$$

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,Fe + 4\,H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,Fe(OH)_3.$$

Die Methode dürfte auch für das Laboratorium vielfach zu empfehlen sein, da die Nebenbildung gechlorter Basen ausbleibt. Essigsäure speziell eignet sich besonders zur Reduktion nitrierter Acetanilide oder Benzanilide, wobei ziemlich glatt *Amidoanilide* entstehen, während Salzsäure die Acetylgruppe abspaltet[8]).

Fast alle Nitrokörper sind mit Eisen und Säure zu Aminen reduzierbar, auch solche, bei denen andere saure Reduktionsmittel versagen. o-Nitrobenzonitril läßt sich nur mit Eisen und Säure glatt zu dem technisch wichtigen *o-Amino-benzonitril* reduzieren, da Zinn oder Zink und Säure keine einheitlichen Produkte liefern[9]).

Auch partielle Reduktionen sind hier ausführbar. Nach den Angaben der Anilinölfabrik von Wülfing gewinnt man *m-Nitroanilin* aus m-Dinitrobenzol, indem man möglichst überschüssige Säure vermeidet, wodurch erreicht wird, daß nur wenig Nitroanilin gelöst und so weiter reduziert werden kann. Auch die Menge des Wassers wird möglichst gering genommen, um einer Lösung der entstehenden Base vorzubeugen.

---

[1]) Gabriel und Stelzner, B. *29*, 306 (1896).
[2]) Stoermer und Franke, B. *31*, 754 (1898).
[3]) Kock, B. *20*, 1567 (1887). [4]) Bamberger, B. *35*, 3697 (1902).
[5]) Pinnow, J. pr. *63*, 352 (1901). [6]) Béchamp, A. *92*, 402 (1854).
[7]) Wohl, B. *27*, 1817 (1894).
[8]) Nietzki, B. *17*, 343 (1884); F. H. Witt, B. *45*, 2382 (1912).
[9]) Reissert u. Grube, B. *42*, 3711 (1909); Kalle & Co., D. R. P. 212207 (1909).

Reduktion von Dinitrobenzol zu Nitranilin mittels Eisen und Säure. 84 kg Dinitrobenzol werden mit 3 kg Salzsäure von 30% (oder auch 30%iger Essigsäure oder 45%iger Schwefelsäure) und 10 l Wasser bei 100° mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt. Gleichzeitig mit dem Eisen fließen, genau dessen Zugabe entsprechend, 40 l Wasser zu. Schließlich rührt man noch ½ Stunde und neutralisiert mit Natronlauge. Dem Reaktionsprodukt entzieht man die geringe Menge Phenylendiamin (weniger als 1% des Dinitrokörpers) durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und das *Nitranilin* durch irgendeinen Kohlenwasserstoff, wie Benzol usw., aus dem es leicht beim Erkalten auskrystallisiert[1]).

Überschüssiges Eisen und Salzsäure bilden natürlich *Phenylendiamin*, das ebenso wie *Toluylendiamin* auch technisch so dargestellt wird. Auch viele andere Polynitroverbindungen werden so vollständig reduziert.

An Stelle von Eisen kann auch **Kupfer und Säure** verwandt werden. Das Metall geht dann bei Gegenwart von Nitrobenzol in Lösung, welch letzteres quantitativ in Anilin übergeführt wird. Das Kupfer kann leicht durch Elektrolyse wiedergewonnen werden[2]).

4. Eisen (Eisensalze) und Alkalien, Zinkstaub und Alkali.

Um mit Hilfe von **Eisen und Alkalien** Amine aus Nitroverbindungen darzustellen, kommt es ganz auf die Menge des Eisens und Alkalis an, da alle beliebigen Reduktionsstufen erhalten werden können (vgl. Red. Gr. XIX und XX). Das Verfahren erscheint billiger als das mit Hilfe von Zink, besonders da das Eisen bis zur Bildung der höheren Oxydationsstufe ausgenutzt werden kann (wie bei Zinn). Zweckmäßig wendet man einen genügend hoch siedenden Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel an, aus dem dann das Reduktionsprodukt nach dem Abdestillieren desselben gewonnen wird. Man löst z. B. 100 Teile p-Nitroacetanilid in 500 Volumina des Kohlenwasserstoffs und erhitzt mit 250 Teilen Eisen und 200 Teilen Natronlauge (50 Bé.) auf 130°. Aus der abgehobenen Lösung des Lösungsmittels krystallisiert beim Erkalten fast alles *p-Phenylendiamin* aus[3]).

Zinkstaub und Alkali wird besonders verwandt zur Reduktion von Nitroaminoverbindungen des Benzols und Naphtalins in alkoholischer Lösung. Man erhält z. B. aus o-Nitranilin fast quantitativ *o-Phenylendiamin*[4]).

Handelt es sich um eine ***Wertbestimmung des Zinkstaubs,*** *d. h. eine Ermittelung des wirklichen Metallgehalts, so muß diese durch Messung des mit Hilfe von Salzsäure und Platinchlorid entwickelten Wasserstoffs vorgenommen werden. Diese Methode ist die zuverlässigste*[5]).

Um gewisse in Alkalien lösliche oder gegen Säuren unbeständige Nitroverbindungen zu reduzieren, kann Zinkstaub und Alkali ebenfalls von Vorteil sein, so geht p-Bromphenyl-isonitro-acetonitril als Natriumsalz durch Zink und Natronlauge unter gleichzeitiger Verseifung in *Bromphenyl-amino-essigsäure* über[6]):

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN \rightarrow Br \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$

---

[1]) Wülfing, D. R. P. 67018 (1892).
[2]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 127815 (1902).
[3]) Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496 (1903).
[4]) Hinsberg und König, B. *28*, 2947 (1895).
[5]) de Koninck und Grandry, C. *1902*, II, 1434; *1903*, II, 521; Wohl, B. *37*, 451 (1904). [6]) W. Wislicenus und Elvert, B. *41*, 4121 (1908).

Das Natriumsalz des p-Nitroso-o-allylphenols läßt sich durch kurzes Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in *p-Amino-o-allylphenol* überführen[1]).

Um empfindliche Nitroverbindungen, die durch stärkere Reduktionsmittel anderweitige Veränderungen erleiden können, oder alkalilösliche Nitroverbindungen zu reduzieren, bedient man sich vorteilhaft des glatten Verfahrens von Claisen und Shadwell, das von Claisen und Thompson verbessert wurde[2]). Es beruht auf der Verwendung von **Ferrosulfat und Alkali** bzw. **Barythydrat,** und wird folgendermaßen ausgeführt:

Man löst z. B. Nitrobenzoyl-ameisensäure in Barythydratlösung, fügt zu der warmen Lösung die berechnete Menge Ferrosulfat in Lösung und dann Barytwasser bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Eisenniederschlag braunrot geworden. Dann filtriert man ab, fällt mit Kohlensäure das übrige Barium und dampft ein. Aus der eingeengten Lösung fällt man dann sehr vorsichtig durch Salzsäure die *Amidosäure* (oder bei der o-Verbindung das *Isatin*), die durch überschüssige Mineralsäure sehr leicht wieder gelöst wird. Bei schwächeren Säuren verwendet man Essigsäure.

Die erhaltenen Bariumsalze können sehr zweckmäßig auch durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure zerlegt werden, wonach bei weiterem Einengen die Amidosäure auskrystallisiert. So erhält man z. B. die *Chloraminobenzol-sulfosäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{Cl} \cdot \overset{(2)}{NH_2} \cdot \overset{(4)}{SO_3H}$[3]).

Die Reduktion der p-Nitranilin-arsinsäure zur *p-Phenylen-diamin-arsinsäure* gelingt ebenfalls am besten mittels Alkali und Ferrosalz[4])

An Stelle der Natronlauge oder des Barythydrats kann mit geringer Modifikation auch **Ammoniak** verwandt werden. So läßt sich z. B. o-Nitrozimtsäure (1 Teil) in überschüssigem Ammoniak gelöst durch überschüssiges Ferrosulfat (9 Teile) in siedend heißer Lösung leicht zur o-Aminozimtsäure reduzieren, die nach dem Abfiltrieren des Eisenniederschlages durch Salzsäure gefällt wird[5]).

$$\underset{}{R \cdot NO_2} + \underset{(912)}{6\,FeSO_4} + \underset{(204)}{12\,NH_3} + \underset{(288)}{16\,H_2O} = \underset{}{R \cdot NH_2} + \underset{(642)}{6\,Fe(OH)_3} + \underset{(792)}{6\,(NH_4)_2SO_4}$$

$$(912\,FeSO_4 = 1668\,FeSO_4 \cdot 7\,H_2O).$$

o-Nitrozimtsäureester geht durch alkoholisches Schwefelammonium leidlich gut in die Aminoverbindung bzw. *Carbostyril* über[6]), o-Nitrozimtsäure selbst liefert mit Ferrosulfat und Alkali kein *Carbostyril*[7]), wohl aber sehr glatt die *allo*-o-Nitrozimtsäure[8]). Bei den Nitrooxyzimtsäuren kann Zinn und Salzsäure verwandt werden[9]).

---

[1]) Claisen, A. *418*, 100 (1919).
[2]) Claisen und Shadwell, B. *12*, 353 (1879); *12*, 1946 (1879).
[3]) P. Fischer, B. *24*, 3193 (1891).
[4]) Benda, B. *44*, 3300 (1911).
[5]) Gabriel, B. *15*, 2294 (1882).
[6]) Friedländer und Ostermaier, B. *14*, 1916 (1881).
[7]) E. Fischer und Kužel, A. *221*, 267 (1883).
[8]) Stoermer und Heymann, B. *45*, 3099 (1912).
[9]) Luff, B. *22*, 291 (1889).

Sehr veränderliche Nitrosäuren, die durch fixe Alkalien in andere Produkte umgewandelt werden, lassen sich mit gutem Erfolge durch Ammoniak und Ferrosulfat auch in der Kälte reduzieren, so die o-Nitrophenylpropiolsäure. Man löst sie (1 Teil) in überschüssigem Ammoniak und fügt nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Teilen Ferrosulfat hinzu, wobei die Lösung ammoniakalisch bleiben muß. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß der rotbraune Niederschlag schwarzbraun aussieht. Dann saugt man scharf ab und fällt die Amidosäure durch Salzsäure[1]).

Nitrocytosin kann ebenfalls gut nur durch Ferrosulfat und Ammoniak zum *2-Oxy-5,6-diamino-pyrimidin* reduziert werden[2]). Das gegen Säuren sehr veränderliche *allo-p-Aminostilben* kann aus der Nitroverbindung auch nur durch Ferrosulfat und Ammoniak erhalten werden[3]).

Auch Nitroaldehyde sind auf diesem Wege zu den sehr empfindlichen *Aminoaldehyden* reduzierbar. Für den o-Nitrobenzaldehyd ist die ältere Methode von Friedländer[4]) durch Bamberger und Demuth[5]) verbessert worden.

Die Verbesserung besteht darin, daß man den reinen o-Nitrobenzaldehyd (8 g) mit 140 g Ferrosulfat in 240 Teilen Wasser und danach portionsweise allmählich mit 55 ccm konzentriertem Ammoniak behandelt und den Kolben dabei in 90° warmes Wasser taucht, bis der Inhalt immer wieder gelb wird. Nach beendeter Reduktion wird der *o-Aminoaldehyd* sofort im Dampfstrom abdestilliert, wobei er krystallinisch übergeht. Die in Wasser gelösten Anteile werden durch Äther ausgezogen. (Ausbeute 75% der Theorie).

Den *m-Aminobenzaldehyd* kann man so nicht erhalten. Die Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds gelingt nur, wenn man seine Bisulfitverbindung mit Ferrosulfat und Alkali oder Eisen bzw. Zink und Mineralsäure behandelt, noch besser mit Ferrosulfat und Schlemmkreide. Er ist aber in reinem Zustande nicht isoliert, sondern sofort weiter auf m-Oxybenzaldehyd verarbeitet worden[6]). Dagegen ist nach der letzten Methode Nitroaminobenzaldehyd gewonnen worden, der aber besser mit Hilfe von Titantrichlorid dargestellt wird. (S. diese Gruppe, 10 [S. 325].)

Die Aminobenzaldehyde (o- und p-) entstehen gut auch durch Reduktion von o- und p-Nitrobenzylalkohol durch Polysulfide, wobei die NO_2-gruppe ihren Sauerstoff auf die Carbinolgruppe überträgt. Ebenso wird o- und p-Nitrobenzylanilin durch dasselbe Agens in *o-* und *p-Amino-benzalanilin* übergeführt[7]). m-Nitrobenzylalkohol geht aber durch beliebige Reduktionsmittel in m-Amino-benzylalkohol über.

5. Reduktion durch Elektrolyse.

Trotz zahlreicher eingehender Versuche hat die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und seiner Derivate die rein chemischen Methoden auch technisch nicht zu verdrängen vermocht. Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller dieser Verfahren gibt das Buch von Brand „Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper“[8]).

[1]) Baeyer und Bloem, B. *15*, 2147 (1882).
[2]) Johns, Am. *45*, 79 (1911).
[3]) H. Oehlert, Beiträge zur Kenntnis der stereoisomeren Stilbenderivate, Diss. Rostock 1921, S. 42. [4]) Friedländer, B. *15*, 2573 (1882); *17*, 456 (1884).
[5]) Bamberger und Demuth, B. *34*, 1330 (1901).
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 62950 (1890); 66241 (1892).
[7]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 99542 (1899).
[8]) F. Enke, Stuttgart.

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung führt gewöhnlich zu *Aminophenolen* (vgl. Red. Gr. XVIII, 3), sie kann unter bestimmten Bedingungen auch zu primären Aminen führen, ohne das erstere entstehen, nämlich dann, wenn unter Anwendung von Zinnkathoden oder anderen indifferenten Kathoden, wie Platin, Blei, Kohle, dem Kathodenelektrolyten eine geringe Menge eines anderen Metalles oder Metallsalzes, wie besonders **Zinn** oder **Kupfer,** hinzugefügt wird. Es ist eine hohe Stromdichte erforderlich; sowie regelmäßige Wasserstoffentwicklung beginnt, ist der Nitrokörper zum Amin reduziert. Man verwendet z. B. Nickeldrahtnetz als Kathode, gibt in den Anodenraum 30%ige Schwefelsäure, in den Kathodenraum unter Kühlung 12 Teile Nitrobenzol, 75 Volumina rauchende Salzsäure, 50 Volumina Wasser und 2 Teile Zinnchlorür. Stromdichte 1000 Ampère pro Quadratmeter, 8,5 Volt Spannung. Ist das Nitrobenzol verbraucht, so wird neues hinzugegeben. Beim Abkühlen krystallisiert *salzsaures Anilin* aus. Ebenso kann man Dinitrobenzol zu *Phenylendiamin*, Phenylnitromethan zu *Benzylamin* usw. reduzieren. Auch metallisches Kupfer, Kupfer- oder Eisensalze empfehlen sich bei Verwendung z. B. einer Platinelektrode[1]), ferner Titansalze[2]).

Auch bei Verwendung von **Zinkkathoden** oder Zusatz von **Chlorzink** läßt sich leicht *Anilin* erhalten, wobei aber *p-Aminophenol*, *p-Chloranilin* und *Benzidin* in kleiner Menge daneben entstehen[3]).

Nitrosamine lassen sich in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung einer verzinnten Kupferkathode mit guter Ausbeute in *Hydrazine* überführen. Nitrosopiperidin gibt *Piperylhydrazin*, Phenyl-methyl-nitrosamin *Phenylmethylhydrazin* u. a.[4]).

Auch Polynitrokörper lassen sich elektrolytisch partiell reduzieren[5]); hierzu eignen sich z. B. Vanadinsalze als wirksame Überträger[6]).

Für die Praxis des Laboratoriums eignet sich zur Gewinnung vieler Amine usw. aus Nitrokörpern „Elbs, Elektrolytische Darstellung organischer Präparate“[7]), woselbst auch die Literatur.

6. Kata'ytische Reduktionen.

Leitet man Dämpfe von Nitroverbindungen, mit Wasserstoff gemischt, über eine auf 320—350° erhitzte Schicht reduzierten **Kupfers,** so tritt glatte Reduktion zu *Anilinen* ein bei einem Verlust von 2% durch Bildung von *Azobenzol* usw. Ist die Menge des Wasserstoffs unzureichend, so bildet sich *Azobenzol*. Auch höhere Nitrokohlenwasserstoffe lassen sich ebensogut reduzieren. Fein verteiltes **Nickel** wirkt zu energisch, bei 200° entsteht zwar aus Nitrobenzol *Anilin*, daneben aber *Hexahydroanilin*, bei 250° tritt bereits Zerfall in Benzol und Ammoniak ein. An Stelle von Wasserstoff kann das technisch billigere Wassergas genommen werden:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,CO + H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,CO_2.$$

---

[1]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 116942 (1900), 117007 (1901), 127815 (1902).
[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 168273 (1906).
[3]) Elbs und Silbermann, Z. El. Ch. 7, 589 (1901); Chilesotti, Z. El. Ch. 7, 768 (1901). [4]) Backer, C. *1913*, I, 1186.
[5]) Brand und Eisenmenger, J. pr. *87*, 487 (1913).
[6]) Hofer und Jakob, B. *41*, 3187 (1908). [7]) W. Knapp, Halle 1911.

Die aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe geben bei 180—200° gut die Amine der **Fettreihe**[1]).

Auch verschiedene Umformungen der angeführten Methoden sind technisch verwandt worden[2]).

In Lösungsmitteln wie Äther oder Tetralin gelöst lassen sich ebenfalls Nitrokörper durch fein verteiltes **Nickel** mittels **Wasserstoff** unter Druck glatt in Amine überführen[3]).

Vielfach ist in neuerer Zeit die Platinkatalyse zu Reduktionen vieler Nitroverbindungen herangezogen worden. Durch kolloidales **Platin** und **Wasserstoff** wird Nitrobenzol leicht zu *Anilin* reduziert, ebenso durch kolloidales **Palladium,** beispielsweise Pikrinsäure zu *Triamino*-phenol[4]). Nitrophenylarsinsäuren gehen bei Gegenwart vom Palladium oder reduziertem Nickel in *Aminophenyl-arsinsäuren* über[5]); Nitro-trimethylenglycol liefert bei Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat leicht und glatt *Aminotrimethylenglykol,* am besten in oxalsaurer Lösung[6]).

Nitrobenzol, mit **Calciumhydrid** bei Gegenwart von Platin- oder Palladiumchlorid geschüttelt, geht in Anilin über[7]).

Leitet man die Dämpfe von Nitrokörpern mit Wasserstoff gemischt über Bimssteinstücke, die als Katalysatoren **Silber** oder **Gold** enthalten, so erhält man bei 230—250° in guter Ausbeute Amine[8]).

Endlich kann auch **Eisenoxydul** oder **Eisenoxyduloxyd** ebenso verwendet werden[9]), und an Stelle von Wasserstoff **Kohlenoxyd** und **Wasserdampf**[10]).

Die katalytische Reduktion führt über die Hydroxylaminstufe hinweg, vgl. Red. XVIII, 2.

7. Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ und Natriumbisulfit.

Nitrobenzol wird nur schwer in alkoholischer Lösung durch eine wäßrige Lösung von Hydrosulfit reduziert, dagegen eignet sich dies Reduktionsmittel vortrefflich zur Gewinnung reiner *Aminophenole.* o- und p-Nitrophenol werden in alkalischer Lösung beim Erhitzen mit neutralem Hydrosulfit glatt reduziert, wobei beim Abkühlen aus der nun natriumbisulfithaltigen Flüssigkeit die *Aminophenole* rein weiß auskrystallisieren. Das Verfahren ist besonders für kleinere Mengen sehr zu empfehlen. Nitroso-β-naphtol gibt ebenso *α-Amino-β-naphtol,* das aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure ausgefällt wird[11]). Wie das Hydrosulfit wirkt auch ein Gemisch von Natriumformiat und Natriumbisulfit[12]).

[1]) **Sabatier und Senderens,** C. r. *133,* 321 (1901).
[2]) **Badische Anilin- und Sodafabrik,** D. R. P. 282568 (1915). 283449 (1915); **v. Girsewald,** D. R. P. 281100 (1914).
[3]) **Schroeter, Lichtenstadt und Irineu,** B. *51,* 1611 (1918).
[4]) **Paal und Gerum,** B. *40,* 2214 (1907); **Paal und Hartmann,** B. *43,* 245 (1910).
[5]) **Böhringer & Söhne,** D. R. P. 268547 (1915).
[6]) **E. Schmidt und Wilkendorf,** B. *52,* 398 (1919).
[7]) **Nivière,** Bl. [4], *29,* 217 (1921).
[8]) **Badische Anilin- und Sodafabrik,** D. R. P. 263396 (1913).
[9]) **Weiler-ter Meer,** D. R. P. 273322 (1914).
[10]) **Badische Anilin- und Sodafabrik,** D. R. P. 328339 (1920).
[11]) **Grandmougin,** J. pr. *76,* 135 (1907).
[12]) **Kapf,** D. R. P. 175582 (1906); vgl. Red. Gr. CO → CHOH Red. Gr. VI, 8.

Nach neueren Beobachtungen lassen sich auch zahlreiche andere Nitroverbindungen recht glatt zu Aminen reduzieren, oft besser als mit anderen Reduktionsmitteln. So gehen o- und m-Nitrobenzaldehyd in wäßriger Suspension durch Natriumhydrosulfit in die entsprechenden *Aminoaldehyde*[1]) über.

4-Nitro-1-acetylcumaron läßt sich besser als nach allen anderen Methoden in alkoholischer Lösung durch Hydrosulfit, in Wasser gelöst, zum zugehörigen Amin reduzieren, das dann durch Alkali ausgefällt wird[2]). Nitro-(oder Nitroso-)pyrazolderivate, wie das 1-Naphtyl-4-nitro-5-methyl-3-pyrazolon oder das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-anilinopyrazol werden mit größter Leichtigkeit und sehr guter Ausbeute auf dieselbe Weise in die sonst schwerer zugänglichen Amine übergeführt[3]).

Nitrocarbazole werden in alkohol.-alkalischer Lösung durch Natriumhydrosulfit zu den sofort rein weiß ausfallenden *Aminocarbazolen* reduziert[4]). Auch in Eisessig- oder Acetonlösungen lassen sich solche Reduktionen gut ausführen, z. B. beim o-Nitrophtalanil[5]), das in *Benzoylen-benzimidazol* übergeht.

In der 3,4-Nitroaminophenyl-1-arsinsäure ist die Nitrogruppe durch die berechnete Menge Natriumhydrosulfit leicht zur Aminogruppe reduzierbar[6]). Die p-Nitrophenol-arsinsäure geht durch einen Überschuß desselben Mittels in ein *Diamino-dioxy-arsenobenzol* über, isomer dem Salvarsan[7]).

Dinitro-dioxy-quecksilberdiphenyl wird durch Hydrosulfit in *Diamino-dioxy-quecksilberdiphenyl* verwandelt[8]).

Auch für Nitrosogruppen ist das Reduktionsmittel gut verwendbar, Dinitroso-diindyl liefert *Diamino-diindyl*[9]). Auch die Nitrosonaphtole sind leicht reduzierbar.

Bei der Verwendung von **Natriumbisulfit** als Reduktionsmittel bei Nitrokörpern treten in den meisten Fällen *Sulfaminsäuren*, z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3Na$ auf, die durch das gleichzeitig gebildete Bisulfat in der Hitze in Amine und Schwefelsäure gespalten werden. Zuweilen treten dabei durch Umlagerung die Sulfongruppen in den Benzolkern ein. Nitro-benzoësäureester liefert *Amino-benzoësäureester*, Nitrobenzoësäuren geben *Aminobenzol-carbonsulfonsäuren*[10]). α-Nitronaphtalin gibt *Naphtionsäure*[11]).

8. Natriumamalgam und Aluminiumamalgam.

Natriumamalgam ist bisher nur sehr selten zur Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen herangezogen worden, doch gelingt damit z. B. die Reduktion der Nitrophenylarsinsäure zur *Aminophenylarsinsäure*, bei der andere Reduktionsmittel versagen. (Vgl. Red. Gr. XXIV, 1.)

Natriumamalgam kann auch zur Reduktion der aliphatischen Nitrosoester gebraucht werden. α-Nitrosopropionester gibt damit *Alaninester*[12]).

---

[1]) Bayer & Co., D. R. P. 218364 (1910).
[2]) F. Kersten, Derivate des Nitrocumarons, Diss. Rostock 1910, S. 38.
[3]) Risse, Diss. Rostock 1909, S. 46; Thon, Diss. Rostock 1910, S. 69.
[4]) Ziersch, B. *42*, 3798 (1909). [5]) Rupe und Thieß, B. *42*, 4290 (1909).
[6]) Bertheim, B. *44*, 3095 (1911). [7]) Benda, B. *44*, 3296 (1911).
[8]) Fourneau und Vila, C. *1913*, I, 21. [9]) Madelung, A. *405*, 58 (1914).
[10]) H. Weil, D. R. P. 151134 (1904), 147552 (1904); Walter, D. R. P. 109487 (1900); Turner, D. R. P. 123115 (1901).
[11]) Piria, A. *78*, 31 (1851); Witt, B. *19*, 56 (1886).
[12]) J. Schmidt und Widmann, B. *42*, 1886 (1909).

Aluminiumamalgam ist zur Reduktion des o- und p-Nitrophenols empfohlen worden, die damit in *Aminophenole* übergehen[1]); ferner eignet es sich gut zur Reduktion aromatischer Nitroester: m-Nitro-p-oxybenzoësäureester liefert reinen *m-Amino-p-oxybenzoëester*[2]), zur Reduktion von Nitroverbindungen empfindliche Ringsysteme: Nitro-dimethylisoxazol wird in feuchtem Äther dadurch zum *Amino-dimethylisoxazol* reduziert[3]).

Will man bei der Reduktion acetylierter Nitroamine die Verseifung der Acetaminogruppe, die mit sauren Mitteln leicht eintritt, vermeiden, so empfiehlt sich ebenfalls Aluminiumamalgam. Acetyl-p-nitrophenyl-äthylamin gibt nur bei Verwendung dieses Mittels glatt *Acetyl-p-amino-phenyläthylamin* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, andernfalls *p-Amino-phenyl-äthylamin*[4]).

9. Phenylhydrazin und Hydrazin.

Nitro- und Nitrosoverbindungen werden durch Phenylhydrazin leicht und glatt, oft quantitativ zu Aminen reduziert, wobei das Reduktionsmittel selbst in Benzol übergeht:

$$\underset{(123)}{C_6H_5 \cdot NO_2} + 3\,\underset{(324)}{C_6H_5 \cdot N_2H_3} = \underset{(93)}{C_6H_5 \cdot NH_2} + 3\,C_6H_6 + 2\,H_2O + 6\,N.$$

Bei einigen Substanzen, wo die Reduktion schwieriger erfolgt, muß in geschlossenen Gefäßen auf 200° erhitzt werden. Zwischenprodukte lassen sich, auch bei Verwendung von weniger als drei Molekeln, nicht erhalten. m-Dinitrobenzol gibt mit 3 Mol. Phenylhydrazin nur *m-Nitranilin*, kein Diamin.

Nitrosodimethylanilin liefert *Dimethyl-p-phenylendiamin* neben Azo-, Azoxy- und anderen Verbindungen, je nachdem in saurer oder neutraler Lösung gearbeitet wird[5]).

Auch für partielle Reduktionen eignet sich zuweilen allein Phenylhydrazin. So kann o,o-Dinitrotolan nur hierdurch in *o-Amino-o-nitro-tolan* übergeführt werden, nicht dagegen durch andere Mittel[6]).

Auch Hydrazin reduziert Nitrokörper. Nitrobenzol, o- und p-Nitrophenol, β-Nitrophtalsäure usw. werden zu den entsprechenden Aminen reduziert, während p- und m-Nitrobenzoësäure nicht verändert werden. Dinitroverbindungen werden durch alkoholisches Hydrazin bequem in Nitroaminoverbindungen übergeführt, z. B. die 3,5- und 2,4-Dinitrobenzoësäure, doch erhält man so keine Diamine. Bei Chlor- oder Bromdinitroverbindungen wird nur das Halogen durch den Hydrazinrest ersetzt[7]). Nitrosobenzol wird zu Anilin und Azoxybenzol reduziert[8]).

10. Titansulfat und Titantrichlorid.

Das neuerdings in den Handel kommende violette Titantrichlorid oder Sesquisulfatnatriumdoppelsalz ist als Reduktionsmittel dem Zinnchlorür weit überlegen und kann für viele Zwecke in der organischen Chemie benutzt werden. Durch Einengen im Vakuum kann ersteres leicht konzentriert werden und erstarrt dann zu violetten Krystallen. Eine

[1]) Wislicenus und Kaufmann, B. *28*, 1326 (1895).
[2]) Auwers und Röhrig, B. *30*, 989 (1897).
[3]) Morgan und Burgess, Soc. *119*, 697 (1921).
[4]) Johnson und Guest, Am. *43*, 310 (1910).
[5]) Walther, J. pr. *53*, 442ff. (1896).
[6]) Ruggli, A. *412*, 8 (1916). [7]) Curtius, J. pr. *76*, 238, 281 (1907).
[8]) Bamberger, A. *420*, 140 (1920).

für viele Zwecke genügende, unreine Lösung kann man erhalten durch Auflösen des aus dem käuflichen Titansulfat gefällten Hydrats in konzentrierter Salzsäure und Reduktion mit Zinkstaub. Das so erhaltene Trichlorid wirkt nach

$$TiCl_3(154{,}5) + HCl(36{,}5) = TiCl_4 + H.$$

Mittels des durch Natronlauge ausgefällten Hydrats $Ti(OH)_3$, das nach $Ti(OH)_3 + H_2O = Ti(OH)_4 + H$ Wasser zersetzt, lassen sich leicht in neutraler Lösung Reduktionen ausführen.

Das in Alkohol leicht lösliche Trichlorid reduziert Nitrogruppen sehr leicht und kann auch zur partiellen Reduktion gut verwandt werden. So läßt sich mit der berechneten Menge des Chlorids in alkoholischer Lösung leicht m-Dinitrobenzol zu *m-Nitranilin* reduzieren. Das Sesquisulfatdoppelsalz ist in Alkohol nicht löslich und daher für Reduktionszwecke in der organischen Chemie weniger zu brauchen[1]). o-p-Dinitrobenzaldehyd wird durch eine stark salzsaure Titantrichloridlösung leicht zum *o-Amino-p-Nitrobenzaldehyd* reduziert[2]).

Ferner werden Nitro- oder Nitrosoverbindungen durch Titansalze im elektrolytischen Bade glatt reduziert, wobei das Titansalz nur als Wasserstoffüberträger wirkt. Die Reduktion ist ohne Diaphragma durchführbar.

Man löst z. B. 100 g Nitrosodimethylanilin in 11%iger Schwefelsäure, die 2% Titanosulfat enthält, unter Verwendung z. B. einer Nickelkathode. Stromstärke 18 bis 22 Ampère pro 1 qdm. Die Stromausnutzung ist quantitativ, die Ausbeute sehr gut[3]).

11. Phosphor und Wasser oder Säure; unterphosphorige Säure.

Die reduzierende Wirkung von rotem Phosphor und Wasser oder Säure auf Nitrokörper ist wahrscheinlich auf die Entstehung von Phosphorwasserstoff zurückzuführen:

$$3\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 4\,PH_3 = 3\,C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,H_3PO_3 + 2\,P.$$

Erhitzt man 25 g Nitrobenzol mit 25 g rotem Phosphor und 100 g Wasser in Druckflaschen 35 Stunden auf 100°, so erhält man 86% *Anilin*. Bei höherer Temperatur findet dann bald Reduktion bis zu Ammoniak statt[4]).

Bei Gegenwart von Alkali wird am Rückflußkühler nur wenig Anilin gebildet, im Rohr dagegen *Azoxy-*, *Azo-* und *Hydrazobenzol*[5]). Roter Phosphor und rauchende Salzsäure geben im Rohr reichliche Mengen von *Anilin* neben *p-Chloranilin*[6]).

Auch **unterphosphorige Säure** wirkt bei Gegenwart von schwammigem **Kupfer** (Kupferwasserstoff?) auf alle Nitrokörper reduzierend; leicht lassen sich auch Nitrophenole in *Aminophenole* überführen[7]).

12. Bromwasserstoff.

Durch Erhitzen mit **Bromwasserstoffsäure** lassen sich gewisse Nitroanthrachinone in gleichzeitig *bromierte Amino-anthrachinone* umwandeln, so 1-Nitroanthrachinon in 1-*Amino-dibromanthrachinon*[8]).

[1]) Knecht, B. *36*, 168 (1903). [2]) Sachs und Sichel, B. *37*, 1862 (1904).
[3]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 168273 (1906).
[4]) Weyl, B. *39*, 4340 (1906). [5]) Weyl, B. *40*, 970 (1907).
[6]) Weyl, B. *40*, 3608 (1907). [7]) Mailhe und Murat, Bl. [4] *7*, 952 (1910).
[8]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 128845 (1902).

13. Aluminiumchlorid.

Aromatische Nitroverbindungen können unter dem unaufgeklärten Einfluß von **Aluminiumchlorid** eine Reduktion erleiden, denn bei dessen Einwirkung auf ein Gemisch von Benzol und Nitrobenzol entsteht in einer Ausbeute von 8,5% des angewandten Nitrokörpers *p-Amino-biphenyl*[1]). Ebenso liefert Nitrobenzol, Toluol und Aluminiumchlorid *p-Aminophenyl-p-tolyl* neben etwas *Phenyl-p-tolylamin*[2]).

14. Reduktion aliphatischer Nitrokörper.

Die Nitrokörper der Fettreihe werden zu Aminen glatt nur durch **Eisenfeile und Essigsäure** reduziert. Nitroäthan gibt so *Äthylamin*[3]). Mit **Zinnchlorür und Salzsäure** erhält man neben *Aminen* auch *β-Alkylhydroxylamine* (vgl. Red. Gr. XVIII, 1). Bei Verwendung überschüssigen Zinnchlorürs und rauchender Salzsäure bilden sich Oxime bzw. Ketone (vgl. Red. Gr. XVIII, 1). Ein Gemisch von Amin und Oxim erhält man aus den Dinitrokörpern, wie z. B. $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot (NO_2)_2$, bei der Reduktion mit **Zinkstaub und Eisessig**[4]).

$$(C_6H_5)_2 : C : (NO_2)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 : C : NOH + (C_6H_5)_2CH \cdot NH_2.$$

Über die Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen vgl. Red. Gr. XVIII, 1, ferner XIX, 2.

Eine konzentrierte **Natriumhydrosulfit**lösung reduziert Nitrokörper der Fettreihe in der Siedehitze zu Aminen[5]).

Nitroalkohole der Fettreihe sind bisher nicht zu Aminen reduzierbar gewesen[6]), neuerdings sind sie auf katalytischem Wege leicht in *Aminoalkohole* zu verwandeln, vgl. Gr. XVII, 6. Nitroacetale sind durch **Natrium und Alkohol** in der Siedehitze in *Aminoacetale* überführbar[7]).

15. Reduktion von Nitrosaminen und Nitraminen zu Hydrazinen und Rückbildung von Aminen aus Nitrosaminen.

Die Reduktion von Nitroso-dialkylaminen bzw. Nitroso-alkylanilinen zu entsprechenden Hydrazinen gelingt gut nur mit Hilfe von **Zinkstaub und Essigsäure.**

Reduktion eines Nitrosamins zum Hydrazin. 30 g des Nitrosamins, z. B. Nitrosodiäthylamin, werden in 300 Teilen Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g 50%iger Essigsäure versetzt. Die Temperatur hält man anfangs bei 20—30°, zuletzt bei 40—50°. Man klärt mit Salzsäure, koliert heiß, übersättigt mit Natronlauge und destilliert. Das Destillat neutralisiert man mit Salzsäure, dampft ein und entfernt das Chlorammonium durch Krystallisation aus Alkohol. Die Basen, zurückgebildetes Diäthylamin und *Diäthylhydrazin*, trennt man nach Überführung in Harnstoffe (durch Kaliumcyanat), wobei sich der Hydrazinharnstoff schwerer löslich zeigt[8]).

$$(C_2H_5)_2N \cdot NO \rightarrow (C_2H_5)_2NH + NH_3, \; (C_2H_5)_2N \cdot NH_2.$$

Auch gemischte sekundäre Hydrazine sind so zu erhalten, wenn auch schwerer[9]).

---

[1]) M. Freund, M. *17*, 399 (1896). [2]) Kliegl u. Huber, B. *53*, 1646 (1920).
[3]) V. Meyer, A. *171*, 25 (1874). [4]) R. Scholl, B. *23*, 3492 (1890).
[5]) Aloy und Rabaut, C. *1905*, II, 229.
[6]) V. Meyer und Demuth, A. *256*, 45 (1890).
[7]) Losanitsch, B. *42*, 4049 (1909). [8]) E. Fischer, A. *199*, 308 (1879).
[9]) Stoermer und Frhr. v. Lepel, B. *29*, 2120 (1896.)

Bei dem Versuch, Dibenzyl-nitrosamin ebenso zum *Dibenzyl-hydrazin* zu reduzieren, ließ sich als wesentliches Reduktionsprodukt nur *Benzaldibenzylhydrazon* $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ fassen[1]), doch zeigten Curtius und Franzen[2]) bald darauf, daß das *Dibenzylhydrazin* $(C_6H_5CH_2)_2N \cdot NH_2$ unter bestimmten Modifikationen der Methode doch erhalten werden kann.

Man löst das Dibenzylnitrosamin (10 g) in einem Gemisch von 100 g Alkohol und 50 g 50%iger Essigsäure und läßt dies unter fleißigem Rühren zu einer Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol bei 15—17° zutropfen. Man rührt dann noch eine Stunde und gießt die filtrierte Lösung in 1 l mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, wobei sich kein Benzaldibenzylhydrazon ausscheiden darf, sondern alles in Lösung gehen muß. Dann wird mit Natronlauge bis zur Lösung allen Zinks versetzt, mit Äther ausgezogen und der Äther verdampft. Das gewonnene *Dibenzylhydrazin* läßt sich über die Benzalverbindung reinigen.

Genau nach dem Fischerschen Verfahren lassen sich auch Dialkylnitramine reduzieren, so ist z. B. Methylbutyl-nitramin zum *Methylbutylhydrazin* reduzierbar[3]).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NO_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2.$$

Die Reduktion der sekundären Nitramine zu Hydrazinen gelingt auf **elektrolytischem Wege** in schwefelsaurer Lösung bei Verwendung einer **verzinnten Kupferkathode.** So geht Dimethyl-nitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ in *Dimethyl-hydrazin*, Phenylmethyl-nitramin $C_6H_5N(CH_3)NO_2$ in *Phenyl-methylhydrazin* über[4]).

Isonitraminfettsäuren können durch **Natriumamalgam** reduziert werden. Isonitramin-essigsäure $COOH \cdot CH_2N(NO)OH$ geht in alkalischer Lösung dadurch mit guter Ausbeute in *Hydrazino-essigsäure* $COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ über[5]).

In ähnlicher Weise wie die aliphatischen Nitrosamine werden die Nitrosamine der sekundären aromatischen Amine zu *α-Alkyl-phenylhydrazinen* reduziert.

Reduktion eines Nitrosoalkylanilins zum Alkylphenylhydrazin. Man trägt ein Gemisch von 5 Teilen Nitrosamin und 10 Teilen Eisessig portionsweise in ein Gemenge von 35 Teilen Wasser und 20 Teilen Zinkstaub bei 10—20° ein (Eiszusatz). Nach einigen Stunden erhitzt man fast zum Sieden, filtriert heiß und zieht den Rückstand öfter mit verdünnter warmer Salzsäure aus. Dann übersättigt man die Lösung mit Natronlauge, zieht mit Äther aus, versetzt das Basengemisch mit der theoretischen Menge 40%iger Schwefelsäure, kühlt auf 0° ab und gibt das gleiche Volumen absoluten Alkohols zu, wobei das meiste *Methylphenylhydrazinsulfat* ausfällt[6]).

Zweckmäßig benutzt man auch zur Trennung von sekundären Anilinen und Alkylphenylhydrazinen die Löslichkeit der Alkylphenylhydrazin-chlorhydrate in Benzol oder Äther, während die salzsauren Salze der sekundären Aniline (und des Phenylhydrazins selbst) darin nicht löslich sind[7]).

---

[1]) Busch und Weiß, B. *33*, 2701 (1900).
[2]) Curtius und Franzen, B. *34*, 558 (1901).
[3]) Franchimont und van Erp, R. *14*, 317 (1895).
[4]) Backer, R. *31*, 142 (1912); C. *1912*, II, 909.
[5]) Darapsky und Prabhakar, B. *45*, 2617 (1912).
[6]) E. Fischer, A. *236*, 198 (1886).
[7]) Philips, B. *20*, 2485 (1887).

Nitroso-dialkylharnstoffe sind ebenfalls durch Zinkstaub und Essigsäure, am besten in alkoholischer Lösung, reduzierbar, indem *Hydrazinharnstoffe* entstehen,

die zur Darstellung von primären Alkylhydrazinen dienen[1]).

Die Rückbildung von sekundären Aminen aus Nitrosaminen erfolgt leicht bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel als Zinkstaub und Essigsäure. Methylphenylnitrosamin gibt, mit **Zinn und Salzsäure** oder **Eisen und Essigsäure** behandelt, *Methylanilin*[2]). Die gleiche Reduktion läßt sich auch bewirken durch **Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure**[3]).

$$(C_2H_5)_2N \cdot NO + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl.$$

Hierbei findet stets sehr glatte Rückbildung des Amins statt, auch bei aromatischen sekundären Anilinen; die Methode ist die gegebene bei Nitronitrosaminen, bei denen die Nitrogruppe intakt bleiben soll, wie z. B. beim Nitronitroso-methylanilin[4]). Bei den nitrierten Nitroso-tetrahydro-chinolinen kann diese Reaktion auch durch **Erhitzen mit Alkohol,** ev. unter Druck, bewirkt werden[5]):

Weniger gut, abgesehen von einigen Fällen, gelingt die Reduktion durch **Erhitzen mit Anilin,** am besten in konzentrierter Eisessiglösung[6]).

16. NHOH → NH_2; Reduktion von Aminoxyden zu Aminen.

Aromatische Hydroxylamine lassen sich leicht durch überschüssiges **Aluminiumamalgam,** besonders bei höherer Temperatur zu *Anilinen* reduzieren[7]); doch hat diese Methode für die aromatische Reihe keine Bedeutung, viel mehr indessen für fette oder alicyclische Hydroxylamine, die im Gegensatz zu den aromatischen häufig durch Anlagerung von Hydroxylaminen an ungesättigte Verbindungen entstehen.

Diacetonhydroxylamin $(CH_3)_2 : C(NHOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ läßt sich durch 2½%iges **Natriumamalgam** (sechsfache Menge) in schwach saurer Lösung unter gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe zum *Diaceton-alkamin* $(CH_3)_2 : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ reduzieren[8]). Unter andern Umständen läßt sich aber auch die Ketogruppe in dem Oxyaminoketon erhalten. Behandelt man z. B. Triaceton-dihydroxylamin mit der 20fachen Menge rauchender **Salzsäure und** der sechsfachen Menge **Zinkstaub** unter guter Kühlung und

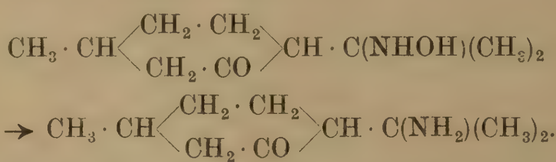
[1]) E. Fischer, A. *199*, 287 (1879).
[2]) Nölting und Boasson, B. *10*, 795 (1877).
[3]) Geuther, A. *128*, 151 (1863). [4]) Stoermer, B. *31*, 2527 (1898).
[5]) Stoermer und Dragendorff, B. *31*, 2538 (1898).
[6]) Henriques, B. *17*, 2671 (1884).
[7]) Hans Wislicenus, B. *29*, 495 (1896).
[8]) Harries und Jablonski, B. *31*, 1378 (1898).

filtriert dann, so scheidet nach dem Verdünnen mit Wasser Kaliumcarbonat *Triacetondiamin* ab, das durch Äther aufgenommen wird[1]).

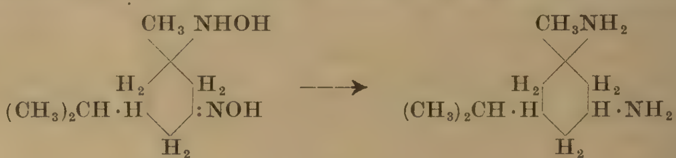
$$(CH_3)_2:\underset{\underset{NHOH}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NHOH}{|}}{C}:(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{C}:(CH_3)_2$$

Durch **Zinkstaub und Chlorammonium** ist in gewissen Fällen ebenfalls die Reduktion von Hydroxylaminen zu bewirken; so geht p-Chlor-p'-nitroso-diphenyl-hydroxylamin $ClC_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO$ dadurch in *Chlor-amino-diphenylamin* $ClC_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ über, während Zinkstaub und Salzsäure hauptsächlich spaltend wirkt unter Bildung von p-Chloranilin[2]).

Auch beim Behandeln mit **Jodwasserstoffsäure** läßt sich die Reduktion eines Oxyaminoketons unter Erhaltung der Ketongruppe ausführen. Pulegon-hydroxylamin liefert so *Pulegonamin*[3]):



Oxy-aminoxime sind durch die acht- bis zehnfache Menge **Natrium und absoluten Alkohol** zu *Diaminen* reduzierbar. So geht das Oxyaminoxim des 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexenons in das *1,3-Diamino-m-menthan* über[4]):



Die von den Amidoximen sich ableitenden Oxy-amidoxime gehen in alkalischer Lösung durch Einleiten von **Schwefeldioxyd** unter Eiskühlung gut in *Amidoxime* über[5]):

$$R\cdot C(:NOH)\cdot NHOH \rightarrow R\cdot C(:NOH)NH_2.$$

Hydroxylaminosäuren liefern beim Kochen mit überschüssigem freiem **Hydroxylamin** in alkoholischer Lösung vollständig die entsprechenden Aminosäuren, so z. B. die Oxyamino-hydrozimtsäure *Amino-hydrozimtsäure*:

$$C_6H_5\cdot CH(NHOH)\cdot CH_2\cdot COOH \rightarrow C_6H_5\cdot CH(NH)_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Ebenso die Homologen und Substitutionsprodukte[6]).

Erwähnt sei noch, daß das den Phenylhydroxylaminen in gewissem Sinne entsprechende Dimethylanilinoxyd $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2O$ in salzsaurer Lösung durch überschüssige **Zinn**granalien nach 2 Stunden quantitativ zu *Dimethylanilin* reduziert wird[7]).

---

[1]) Harries und Lehmann, B. *30*, 2726 (1897).
[2]) Bamberger und Ham, A. *382*, 97 (1911).
[3]) Beckmann und Pleißner, A. *262*, 6 (1891); Harries und Roeder, B. *31*, 1809 (1898). [4]) Harries und Antoni, A. *328*, 116 (1903).
[5]) Ley und Ulrich, B. *47*, 2938 (1914).
[6]) Posner, B. *38*, 2320 (1905); Posner und Oppermann, B. *39*, 3711 (1906).
[7]) Bamberger und Tschirner, B. *32*, 351 (1899).

Solche Aminoxyde können auch noch durch mancherlei andere Mittel in die zugehörigen Amine zurückverwandelt werden, so durch **Zink** oder **Eisen** und **Salzsäure** oder **Natriumsulfhydrat**[1]), ferner kann durch **schweflige Säure** oder besser durch alkalisches **Natriumhydrosulfit** die Reduktion der Aminoxyde herbeigeführt werden. Thebainoxyd und Codeïnoxyd-sulfosäure gehen so leicht wieder in *Thebain* und *Codeïnsulfosäure* über[2]).

XVIII. Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen, Oximen, Nitrosoverbindungen und ähnl.

1. Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen.
2. Reduktion aromatischer Nitrokörper. (S. 334.)
3. Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper und Umlagerung der entstandenen Hydroxylamine zu Aminophenolen und Chloranilinen. (S. 338.)
4. Reduktion von Nitroverbindungen und Nitraminen zu Nitroso- und Isonitrosoverbindungen. (S. 339.)
5. Reduktion von Dioxim-peroxyden (Furoxanen, Isoxa-diazoloxyden) zu Oximen. $(N_2O_2) \rightarrow 2\,NOH$. (S. 340.)
6. Reduktion aromatischer Dinitrokörper zu *aci*-Dinitrohydrobenzolen $C \cdot NO_2 \rightarrow C : NO_2H$. (S. 341.)
7. Reduktion von Diaryl-hydroxylamin-N-oxyden. (S. 341.)

1. Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen.

Reduziert man aliphatische Nitroverbindungen mit reinem **Zinnchlorür und Salzsäure,** so erhält man neben dem *Amin* auch das zugehörige *Hydroxylamin*, das sich durch seine starke Reduktionskraft verrät. Nitromethan liefert so neben Methylamin *Methylhydroxylamin*[3]) $CH_3 \cdot NHOH$. Reduziert man dagegen wie in der aromatischen Reihe (vgl. 2.) mit **Zinkstaub und Wasser** in der Wärme, so bildet sich aus Nitromethan lediglich *Methylhydroxylamin* und kein Amin. Man filtriert und dampft mit Salzsäure ein, wonach das salzsaure Salz rein krystallisiert[4]). Noch besser gelingt die Reduktion des Nitromethans zum Hydroxylamin mittels **Zinkstaub und Chlorammonium** unterhalb 15°[5]).

Auch die **elektrolytische Reduktion** in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure **mittels Nickelkathode** führt bei 15—20° ebenfalls zu Hydroxylaminen, bei höherer Temperatur zu Aminen[6]).

Die Umwandlung aliphatischer Nitrokörper geschieht auch sehr leicht durch neutrale Reduktionsmittel, wie **Aluminiumamalgam** oder, was die gleiche Wirkung hat, **Natriumamalgam unter Zusatz von Aluminiumsulfat,** unter Umständen auch durch **Zinkstaub und Eisessig** (oder Oxalsäure). So geht Nitroisobutylglycerin (als Triacetylderivat) vollständig in *Hydroxylamino-triacetyl-isobutylglycerin* über:

$$C(NO_2)(CH_2O \cdot COCH_3)_3 \rightarrow C(NHOH)(CH_2OCOCH_3)_3.$$

[1]) Bamberger und Rudolf, B. *41*, 3299 (1908).
[2]) Freund und Speyer, B. *43*, 3310 (1910); *44*, 2339 (1911); Baudisch, B. *51*, 1049 (1918).
[3]) V. Meyer und Hoffmann, B. *24*, 3531 (1891).
[4]) Bamberger, B. *27*, 1350 (1894).
[5]) Majert, A. *362*, 204 (1909).
[6]) Pierron, Bl. [3], *21*, 780 (1899).

Das Nitrooctan der Formel $(CH_3)_2 : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ liefert mit Aluminiumamalgam *Oxyamino-octan.*

Um Nitroisobutylglykol in Hydroxylamino-isobutylglykol überzuführen:

$$C(NO_2)(CH_3)(CH_2OH)_2 \rightarrow NHOH \cdot C(CH_3)(CH_2OH)_2,$$

löst man es (10 g) in 300 g Wasser, fügt 34,4 g krystallisiertes Aluminiumsulfat hinzu und versetzt allmählich unter Umschütteln mit 285 g 2,5%igem Natriumamalgam. Dann gießt man vom Quecksilber ab, filtriert vom Aluminiumschlamm und engt im Vakuum ein, wonach das allmählich erstarrende Hydroxylaminderivat hinterbleibt[1]).

Reduziert man Mononitrokörper, welche die Nitrogruppe nicht an einem tertiären Kohlenstoffatom enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Zinnchlorür (das Doppelte bis Dreifache der nach der Gleichung $SnCl_2$ (190) + 2 HCl (73) = $SnCl_4 + H_2$, 190 $SnCl_2$ = 226 $SnCl_2$, 2 H_2O verlangten Menge) und rauchender Salzsäure, indem man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der Nitroverbindung eintropfen läßt, so erhält man nach der Neutralisation mit Soda und Destillieren im Dampfstrom oder durch erschöpfendes Ausäthern *Oxime*, oder wenn man die saure Lösung direkt mit Wasserdämpfen destilliert, *Aldehyde* oder *Ketone*:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NOOK \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NOH \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_2OH$$

So gibt Nitrohexamethylen 80% *Cyclohexanon*, Phenylnitromethan *Benzaldehyd* bzw. *Benzaldoxim*[2]), ferner 1,4-Dinitro-butan *Succin-dialdoxim*, 1,5-Dinitropentan *Glutar-dialdoxim*, 1,10-Dinitrodekan *Dekan-dialdoxim* u. a.[3]).

Auch durch andere Reduktionsmittel lassen sich Nitro- bzw. Isonitroverbindungen zu Oximen reduzieren. Phenyl-isonitromethan wird durch anhaltende Behandlung der alkalischen Lösung mit **Natriumamalgam, Aluminiumamalgam** oder **Zinkstaub** in *Benzaldoxim* übergeführt. Man säuert an, extrahiert mit Äther und fällt aus der scharf getrockneten Lösung durch Salzsäuregas Benzaldoximchlorhydrat[4]). Ebenso wird das aromatisch-aliphatische Dinitromesitylen $C_6H_2(CH_3)_2(\cdot NO_2) \cdot CH_2NO_2$ in Alkohol gelöst bei -10^0 durch 4%iges Natriumamalgam zum *Dimethyl - o - amino - benzaldoxim* $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2) \cdot CH : NOH$ reduziert, das aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausfällt[5]). Durch **Natrium und Alkohol** bildet sich ebenso aus *α*-Phellandren-nitrit *Tetrahydrocarvon*, aus *β*-Phellandren-nitrit bzw. 7-Nitrophellandren ein *hydrierter Cuminaldehyd*[6]).

Ähnlich gehen die Nitroaldehydrazone in *Aryl-hydrazo-aldoxime* über. Nitro-formaldehydrazon liefert in mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol durch trocknes **Schwefelwasserstoffgas** bei 30—40° leicht *Phenylhydrazo-formaldoxim*[7]):

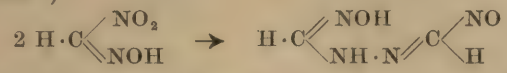
$$Alk \cdot C\!\begin{matrix} NO_2 \\ N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow Alk \cdot C\!\begin{matrix} NOOH \\ N\!:\!N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 4H = Alk \cdot C\!\begin{matrix} NOH \\ NH \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Piloty und Ruff, B. *30*, 1658, 2058 (1897); *31*, 457 (1898).
[2]) Konowalow, C. *1899*, I, 597.
[3]) v. Braun und Sobecki, B. *44*, 2533 (1911); v. Braun und Kruber, B. *45*, 384 (1912). [4]) Hantzsch und Schultze, B. *29*, 2252 (1896).
[5]) Bamberger und Weiler, J. pr. *58*, 333 (1898).
[6]) Wallach, A. *336*, 3 (1904); *340*, 11 (1905).
[7]) Bamberger und Frei, B. *35*, 1085 (1902).

Ähnlich wie Phenyl-isonitromethan wird Phenyl-isonitro-acetonitril durch überschüssige Natronlauge und das Doppelte der berechneten Menge Zinkstaub mit 70% Ausbeute zum *Isonitroso-benzylcyanid* reduziert[1]):

$$C_6H_5 \cdot C(:NOOH) \cdot CN \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CN.$$

Nitrolsäuren gehen durch Natriumamalgam zu einem kleinen Teil in *Azaurolsäuren* über[2]):



Intermediär entsteht dabei Oxazaurolsäure, die durch **Schwefelwasserstoff** in *Hydrazo-formoxim* übergeführt werden kann[3]):

Eine interessante Reaktion, mit deren Hilfe es möglich ist, aus Ketonen oder Aldehyden um ein Kohlenstoffatom reichere Aldehyde aufzubauen, gehört ebenfalls hierher und beruht auf der Reduktion ungesättigter Nitrokörper zu Oximen. Man behandelt die durch Kondensation von Ketonen oder Aldehyden mit Nitromethan entstehenden Produkte mit **Aluminiumamalgam** oder mit **Zinkstaub und Essigsäure** und erhält in sehr guter Ausbeute Oxime. Die Reaktion verläuft offenbar nach folgendem Schema:

$$(CH_3)_2C:CH \cdot NO_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH:NOOH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH:NOH$$

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot NO_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:NOH.$$

Man erhält also aus Nitroisobutylen *Isobutyr-aldoxim*, aus Nitrohexylen *Isobutylacet-aldoxim*. Nitrostyrol liefert ebenso das *Oxim des Phenylacetaldehyds*[4]). Durch weitere Reduktion gehen diese Oxime natürlich in primäre Amine über, vgl. Red. Gr. XIV, 3.

Die Dinitrokörper, welche zwei Nitrogruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten, liefern bei der Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln *Oxime* oder deren Spaltungsstücke *(Aldehyde, Ketone)* neben primären *Monaminen*. Dinitropropan $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$ liefert mit **Zinn** und verdünnter **Salzsäure** *Aceton* und *Hydroxylamin*[5]), Diphenyl-dinitromethan $(C_6H_5)_2:C:(NO_2)_2$ mit **Zinkstaub und Eisessig** *Benzophenonoxim* neben *Benzhydrylamin*[6]). Das Dinitropropan der Formel $C_2H_5 \cdot CH(NO_2)_2$ wird durch **Aluminiumamalgam** unter Kühlung zu *Propylamin* neben *Propionaldehyd* reduziert, Dinitrononan $C_8H_{17} \cdot CH(NO_2)_2$ zu *Nonylamin* $C_8H_{17} \cdot CH_2NH_2$ neben *Nonaldoxim* $C_8H_{17} \cdot CH:NOH$, Phenyldinitromethan zu *Benzylamin* und Ammoniak, mit Zinn und Salzsäure dagegen entsteht noch *Benzaldehyd*[7]).

Die Pseudonitrole liefern ebenso mit alkalischen oder neutralen Reduktionsmitteln *Ketoxime*, Propylpseudonitrol wird unter der Einwirkung

---

[1]) W. Wislicenus und Endres, B. *35*, 1759 (1902).
[2]) V. Meyer und Constam, A. *214*, 328 (1882).
[3]) Wieland und Heß, B. *42*, 4182 (1909).
[4]) Bouveault und Wahl, C. r. *134*, 1145, 1226 (1902).
[5]) V. Meyer und Locher, B. *8*, 215 (1875).
[6]) Scholl, B. *23*, 3492 (1890).
[7]) Ponzio, J. pr. *65*, 198 (1902).

von **alkalischem Hydroxylamin** oder **Kaliumsulfhydrat** in *Acetoxim* umgewandelt[1]):

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}NHOH\\NHOH\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2 \cdot C:NOH + NH_2OH$$

Ebenso durch Aluminiumamalgam[2]).

Nitrolsäuren geben bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure glatt *Fettsäuren* neben *Hydroxylamin*[3]); bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen *Azaurolsäuren*[4]); s. o.

Über die Reduktion von Nitrosoverbindungen ist bisher wenig bekannt geworden. 8-Nitrosomenthon liefert mit **Wasserstoff** und **Platinschwarz** katalytisch reduziert *8-Hydroxylamino-menthon*[5]).

2. Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Die Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen erfolgt in neutraler oder alkalischer Lösung. Nitrobenzol mit **Zinkstaub und Wasser** gekocht, liefert ein Filtrat, aus dem durch Ausschütteln mit Äther leicht *Phenyl-hydroxylamin* gewonnen werden kann. Die langsam verlaufende Reaktion wird sehr beschleunigt durch Zusatz von **Chlorcalcium oder Chlormagnesium**[6]). Von den neutralen Chloriden hat sich besonders **Chlorammonium** als sehr zweckmäßig erwiesen.

Darstellung von Phenylhydroxylamin mittels Zinkstaub und Chlorammonium. 60 g Nitrobenzol, in 1,5 l Wasser suspendiert, werden mit 30 g Chlorammonium und unter Turbinieren dann mit 80 g Zinkstaub in ¾ Stunden versetzt. Die Temperatur darf dabei am besten nicht über 17° steigen. Nach einer Stunde wird abgenutscht und das Filtrat mit 400 g Kochsalz ausgesalzen, wobei das Phenylhydroxylamin sich in guter Ausbeute ausscheidet (50 g). Das Produkt wird aus Benzol umkrystallisiert[7]).

Die homologen Hydroxylamine, Tolyl-, Xylyl-, Mesitylhydroxylamine lassen sich ebenso leicht gewinnen[8]). Oft ist die Anwesenheit von etwas Äther sehr vorteilhaft, der den Zweck hat, das leicht veränderliche primäre Reaktionsprodukt dem Angriff des Reduktionsmittels zu entziehen[9]).

Die Reduktion läßt sich auch in ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam** ausführen (Bereitung, siehe Red. Gr. VI, 7, S. 216.)

Darstellung von Phenylhydroxylamin mittels Aluminiumamalgam. Man löst Nitrobenzol in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers, fügt etwas weniger als das gleiche Gewicht des Nitrobenzols an frisch bereitetem Aluminiumamalgam und ebensoviel Wasser allmählich hinzu unter Kühlung mit Eis. Nach 5—10 Minuten ist alles Nitrobenzol in *Phenylhydroxylamin* umgewandelt. Man saugt ab, verdunstet den Äther und erhält das Oxyamin rein und frei von Nitrobenzol und Anilin[10]).

---

[1]) Scholl und Landsteiner, B. *29*, 87, 90 (1896).
[2]) Schöfer, B. *34*, 1912 (1901).
[3]) V. Meyer und Locher, A. *180*, 170 (1875).
[4]) V. Meyer und Constam, A. *214*, 328 (1882).
[5]) Cusmano, R. A. L. [5] *26*, II, 87 (1917).
[6]) Bamberger, B. *27*, 1347, 1549 (1894); Wohl, B. *27*, 1434 (1894); D. R. P. 84138 (1895). (Zusatz von Neutralsalzen!)
[7]) E. Fischer, Organ. Präparate, *1920*, S. 10.
[8]) Bamberger, B. *28*, 248, 1222 (1895); v. Pechmann und Nold, B. *31*, 559 (1898); Bamberger und Brady, B. *33*, 3626, 3642 (1900); Bamberger und Pyman, B. *36*, 2700 (1903) (o-Hydroxylaminobenzoësäureester).
[9]) Bamberger, B. *39*, 4259 Anm. 1 (1906), Bamberger und Pyman, B. *42*, 2312 (1909).
[10]) Hans Wislicenus, B. *29*, 494 (1896).

Man erhält nach diesen Verfahren oft nicht die angegebenen Ausbeuten[1]).

Auch nach dem gewöhnlichen Verfahren soll die Ausbeute noch besser werden, wenn man das Nitrobenzol in Äther löst, etwas Wasser zusetzt und mit überschüssigem Zinkstaub und einigen Grammen Chlorcalcium 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem filtrierten Äther krystallisiert beim Verdunsten reines Hydroxylamin[2]).

Mit **Zinkamalgam** unter Zusatz von **Aluminiumsulfat** erhielten Bamberger und Knecht[3]) ca. 85% Ausbeute an Phenylhydroxylaminen, ebenso bei den Chlor-Bromderivaten usw.

Ein sehr einfaches und glatt verlaufendes Verfahren für die Gewinnung von *Phenylhydroxylaminen* besteht in der Reduktion der Nitrokörper durch **Schwefelammonium** in der Kälte, während in der Wärme bekanntlich *Anilin* entsteht (Red. Gr. XVII, 1). Der Vorteil besteht darin, daß man den Nitrokörper in alkoholischer Lösung zur Anwendung bringen kann und in der Verwendung größerer Mengen.

Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Schwefelammonium. 20 g Nitrobenzol löst man in 120 ccm absoluten Alkohols, sättigt unter Eiskühlung mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, bis eine starke Ausscheidung von krystallinischem Ammoniumsulfhydrat erfolgt. Man läßt über Nacht in der Kälte stehen, setzt 200 ccm Äther zu, wodurch gelbes Ammoniumpolysulfid ausgefällt wird, filtriert dies ab, wäscht es mit Äther gründlich aus und befreit die alkoholisch-ätherische Lösung des *Phenylhydroxylamins* von den letzten Resten des Schwefelammoniums durch mehrmaliges Waschen mit wenig Wasser. Beim Abdunsten des Lösungsmittels, zuletzt im Vakuum, hinterbleibt farbloses, reines *Phenylhydroxylamin* in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie. Noch einfacher gestaltet sich die Gewinnung des α-Naphtylhydroxylamins. Man löst den Nitrokörper (20 g) in 96%igem Alkohol (500 ccm), sättigt die Lösung bei 0° mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und gießt nach eintägigem Stehen in 1200 ccm kaltes Wasser oder Kochsalzlösung, wobei das *α-Naphtylhydroxylamin* nahezu quantitativ farblos ausfällt[4]).

Nach dem gleichen Verfahren waren sehr gut reduzierbar o-Nitrophenol-p-toluol-sulfonsäureester und m-Nitro-dimethylanilin[5]).

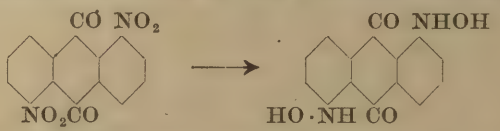
Zuerst ist diese Reaktion von H. Goldschmidt[6]) beobachtet, der so *m-* und *p-Hydroxylamin-benzoësäure* und später eine größere Zahl von aromatischen Hydroxy amin derviaten, z. B. *Hydroxylamin-benzolsulfonsäure* dargestellt hat. Einige kompliziertere Hydroxylamine sind durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einer Spur Ammoniak schon vorher erhalten worden. Trinitrobenzol gibt so z. B. *Dinitro-phenylhydroxylamin* und ebenso läßt sich Dinitro-benzoësäureester reduzieren[7]).

An Stelle von Schwefelammonium läßt sich für Nitrobenzol und seine Halogenderivate mit gutem Erfolge auch **Natriumsulfhydrat** verwenden. Die nicht flüssigen Nitrokörper werden dazu in Benzol gelöst[8]).

---

[1]) Privatmitteilung von Bamberger.
[2]) C. Goldschmidt, B. *29*, 2307 (1896).
[3]) Bamberger und Knecht, B. *29*, 864 (1896).
[4]) Willstätter und Kubli, B. *41*, 1936 (1908).
[5]) Baudisch, Pistor und Silberblatt, B. *49*, 191 (1916); Baudisch und Rom, B. *49*, 203 (1916).
[6]) H. Goldschmidt, Z. El. Ch. *9*, 725 (1903); P. Ch. *71*, 437 (1910).
[7]) Cohen und Dakin, Soc. *81*, 26 (1902); Cohen und Mc. Candlish, Soc. *87*, 1287 (1905).
[8]) Lapworth, Pearson und Haworth, Soc. *119*, 765, 768 (1921); C. *1921*, III, 720.

Auch noch andere Mittel vermögen mit guten Ausbeuten Nitrokörper zu Hydroxylaminen zu reduzieren. So ist mit Erfolg eine **alkalische Stannitlösung** bei Nitroanthrachinonen in Anwendung gebracht worden, die z. B. 1,5-Dinitro-anthrachinon leicht in *1,5-Dihydroxylamin-anthrachinon* überführt, oder Mononitro-anthrachinon in das Monohydroxylaminderivat.



Darstellung eines Hydroxylamins mittels Alkalistannit. 20 g fein verteiltes Dinitro-anthrachinon werden mit 500 g Wasser ausgeschlämmt und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von 34° Bé. versetzt, wobei der Nitrokörper mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Man verdünnt mit 1 l Wasser, wobei die *Dioxyaminoverbindung* sich als braunroter Niederschlag ausscheidet, die beim weiteren Behandeln mit überschüssigem Zinnoxydulnatron in die Diaminoverbindung übergeht, beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure sich zu Amidooxyanthrachinonen umlagert[1]).

Solche Hydroxylaminanthrachinone entstehen offenbar auch intermediär bei der Einwirkung von **Schwefelsesquioxyd** auf Dinitroanthrachinone in der Kälte, wobei aber durch die zur Anwendung kommende konzentrierte Schwefelsäure sogleich Umlagerung zu Amidooxy-anthrachinonen bewirkt wird[2]), entsprechend der unten zu besprechenden Umlagerung von Phenylhydroxylaminen in sauren Medien.

Reduziert man die genannten nitrierten Anthrachinone mit **Phenylhydrazin** in alkoholischer Lösung, so lassen sich die Nitrogruppen partiell zu Hydroxylamingruppen reduzieren.

Man gewinnt so aus 1,5- oder 1,8-Dinitro-anthrachinon das entsprechende Nitro-hydroxylamino-anthrachinon[3])

Sehr gut erfolgt die Hydroxylaminbildung in dieser Gruppe auch zuweilen durch **Traubenzucker und Alkali.**

So kann man aus 1,2-nitro-anthrachinon-sulfonsaurem Natrium (1 Teil) in 20 Teilen Wasser durch 0,5 Teile Traubenzucker und 2 Teile Natronlauge (1:3) bei 40—50° leicht das zugehörige Oxyaminoderivat erhalten, wenn man die intensiv grün gewordene Lösung ansäuert, warm filtriert und das Filtrat mit Kochsalz aussalzt. Man erhält das Natriumsalz der *1,2-Oxyamino-anthrachinon-sulfonsäure* als rotbraunen Niederschlag[4]).

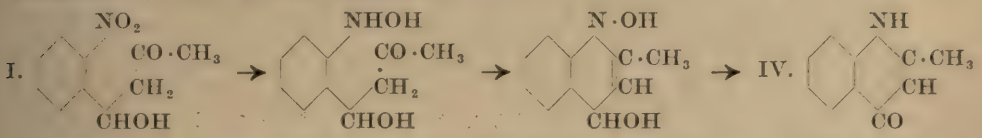
Die katalytische Reduktion der Nitrokörper bei Gegenwart von kolloidalem **Platin** führt über die Hydroxylaminstufe hinweg, die sich im Falle des o-Nitrobenzaldehyds und o-Nitroacetophenons in Form von *Anthranil* und *Methylanthranil* festhalten läßt[5]). o-Nitro-azoxybenzol liefert ebenso *o-Hydr-*

---

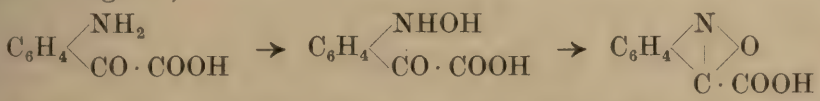
[1]) Gattermann und R. Schmidt, B. *29*, 2935ff. (1896).
[2]) Gattermann und R. Schmidt, B. *29*, 2938 (1896); Bayer & Co., D. R. P. 79768, 81694 (1895); 105567 (1899).
[3]) Gattermann und R. Schmidt, B. *29*, 2941 (1896).
[4]) Wacker, B. *35*, 667 (1902). [5]) Nord, B. *52*, 1705 (1919).

oxylamino-azoxybenzol, bei weiterer Einwirkung die Aminoverbindung. Sonst scheinen aromatische Verbindungen nur Amine zu liefern[1]).

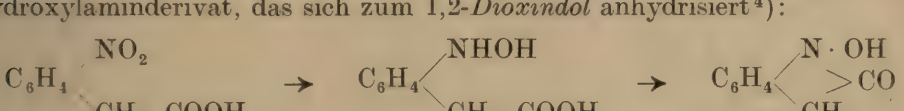
Gewisse o-Nitroverbindungen liefern auch in saurer Lösung bei der Reduktion Hydroxylamine, die aber oft sogleich weitere Umwandlungen erfahren. o-Nitrophenyl-milchsäure-methylketon (I) gibt mit **Zinkstaub und Essigsäure** *γ-Keto-hydro-chinaldin* (IV)[2]).



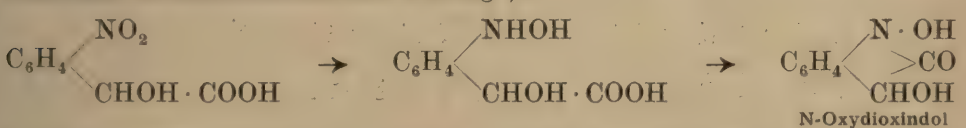
Ähnlich verhält sich o-Nitro-phenylglyoxylsäure, die aber besser in ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub und Chlorammonium in *Anthroxansäure* übergeht[3]):



o-Nitro-phenylessigsäure liefert mit **Zinkstaub und Schwefelsäure** ein Hydroxylaminderivat, das sich zum 1,2-*Dioxindol* anhydrisiert[4]):



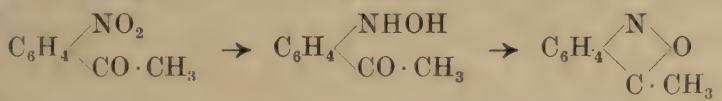
Ähnlich verhält sich die o-Nitromandelsäure bei der Reduktion durch **Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung**[5]):



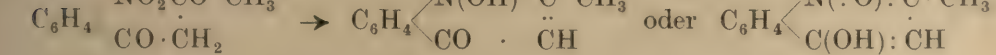
N-Oxydioxindol

ferner die o-Nitrophenyl-propiolsäure und die o-Nitrobenzal-malonsäure[6]).

Auch durch **Zinn und Eisessig** entstehen unter Umständen Hydroxylamine, wenn sie sofort einer weiteren Veränderung fähig sind. o-Nitroacetophenon gibt so *Methylanthranil* (od. *Methyl-benzisoxazol*)[7]) u. a. m.:



Auch bei der Einwirkung von **Jodwasserstoff und Phosphor** sind ähnliche Produkte beobachtet worden, so gibt o-Nitrobenzoyl-aceton damit ein *Oxychinaldinoxyd*[8])

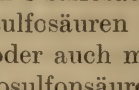
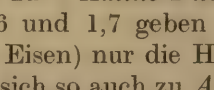
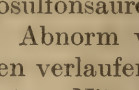


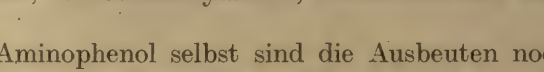
[1]) Cusmano, C. 1918, I, 708; G. *51*, I 65 (1921).
[2]) Heller, B. *39*, 2339 (1906); *41*, 2693 (1908).
[3]) Heller, B. *44*, 2420 (1911). [4]) Reissert, B. *41*, 3925 (1908).
[5]) Kalle & Co., D. R. P. 184693, 184694, 189841, 191855 (1907); Heller, B. *42*, 470 (1909).
[6]) Heller und Tischner, B. *42*, 4555 (1909); Heller und Wunderlich, B. *47*, 2889 (1914). [7]) Bamberger und Elger, B. *36*, 1619 (1903).
[8]) Gabriel und Gerhard, B. *54*, 1073 (1921).

3. Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen und Umlagerung dieser zu Aminophenolen und Chloranilinen[1]).

Reduziert man Nitrokörper der aromatischen Reihe in saurer Lösung durch den **elektrischen Strom,** so lagert sich das entstehende *Phenylhydroxylamin* alsbald in ein *Aminophenol* um, indem die Hydroxylgruppe die p-Stellung oder, falls diese besetzt ist, die o-Stellung aufsucht. Das Verfahren ergibt eine bequeme Darstellung für Aminophenole.

Darstellung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol. Man löst z. B. 20 g Nitrobenzol in 150 g konzentrierter Schwefelsäure, gibt die erkaltete Lösung in eine Tonzelle von 4—5 cm Durchmesser und 8—9 cm Höhe, stellt diese in ein etwas weiteres Becherglas und füllt den Raum dazwischen mit 75%iger Schwefelsäure. In die innere Zelle taucht die Kathode, in die äußere die Anode (beide aus Platin von 3 : 4,5 cm). Man elektrolysiert mit einem Strom von 1,5—3 Ampère und 5—6 Volt 12—15 Stunden, wonach der Zellinhalt zu einem Krystallbrei von schwefelsaurem *p-Aminophenol* erstarrt, der auf Asbest abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

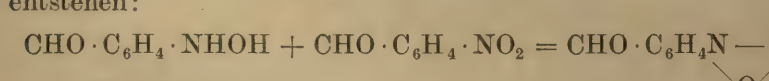
Eine große Zahl von Nitroverbindungen sind in dieser Weise in Aminophenole umwandelbar, m-Nitroanilin liefert *o-p-Diaminophenol*, o-Nitro-p-toluidin  *Diaminokresol*  , das ebenfalls aus dem isomeren p-Nitro-o-toluidin  entsteht, wobei also die Hydroxylgruppe in die o-Stellung wandert. m-Nitrobenzoësäure wird zu *Aminosalicylsäure* reduziert,



1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure zu *1-Amino-4-naphtol-5-sulfosäure* usf.[2]). Die Nitronaphtalinsulfosäuren 1,6 und 1,7 geben bei der elektr. Reduktion an Bleikathoden (oder auch mit Eisen) nur die Hydroxylaminderivate, während die andern Nitrosulfonsäuren sich so auch zu *Aminonaphtalinsulfosäuren* reduzieren lassen[3]). Abnorm vollzieht sich die Reduktion des p-Nitrotoluols[2]). Die Umsetzungen verlaufen oft quantitativ und sind ferner bei Nitroxylolen, Nitrobromderivaten, Nitrodimethylanilin, Nitrochinolinen usw. durchgeführt worden[4]).

Für das p-Aminophenol selbst sind die Ausbeuten noch besser, wenn man Nitrobenzol in einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig löst[5]).

Die Nitrobenzaldehyde liefern, in konz. Schwefelsäure elektrolytisch reduziert, Hydroxylaminderivate in Form von Kondensationsprodukten mit dem Aldehyd, aus denen durch Oxydation mit Eisenchlorid glatt Nitrosokörper entstehen:



Auch durch Zusatz eines Aldehyds zu dem zu reduzierenden Nitrokohlenwasserstoff läßt sich bei der Reduktion die Hydroxylaminstufe in Form

---

[1]) Vgl. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw., Stuttgart, F. Enke, 1908. [2]) Gattermann, B. *26*, 1847ff. (1893).
[3]) Fierz und Weissenbach, H. c. A. *3*, 305 (1920).
[4]) Gattermann, B. *27*, 1927 (1894). [5]) Elbs, Z. El. Ch. *2*, 472 (1896).

solcher *N-Aldoxim-phenyläther* festhalten. Nitrobenzol und Benzaldehyd liefern *Benzaldoxim-N-phenyläther*[1]):

$$C_6H_5NHOH + CHO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N(\rightarrow O) - CH \cdot C_6H_5$$

Derartige Äther werden jetzt meist als N-Oxyde, z. B. $C_6H_5 \cdot N(:O) : CH \cdot C_6H_5$ aufgefaßt und als *Nitrone* bezeichnet.

Daß bei dieser Reaktion tatsächlich Phenylhydroxylamin entsteht, läßt sich zeigen, wenn man Nitrobenzol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium elektrolysiert. Man erhält das Oxyamin in einer Ausbeute von 38%[2]).

Bei der Elektrolyse in fast neutraler Lösung entstehen ebenfalls Hydroxylamine; o- und p-Nitroacetanilid geben *o-* und *p-Hydroxylamino-acetanilid*[3]).

Elektrolysiert man statt in schwefelsaurer in salzsaurer Lösung, so findet an Stelle der Aminophenole die Bildung von *Chloranilinen* statt, die ihre Entstehung offenbar einem analogen Prozeß verdanken, und zwar erhält man ein Gemisch von o- und p-Chloranilin.

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5 \cdot NHCl \rightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

o- und p-Chloranilin aus Nitrobenzol. Man suspendiert 30 g Nitrobenzol in 150 ccm konzentrierter Salzsäure und bringt das gut durchgeschüttelte Gemisch in einen Tonzylinder, in welchen ein Platinzylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) eingesenkt wird. Der Tonzylinder wird in ein Becherglas, das verdünnte Schwefelsäure 1 : 10 enthält, gesetzt und mit einer Anode aus Platinblech versehen. Man elektrolysiert nun mit 0,6—1 Ampère und 5—5,5 Volt 36 Stunden, wonach das Nitrobenzol verschwunden ist. Man versetzt die Kathodenflüssigkeit mit Wasser, filtriert klar, dampft ein, zerlegt das Chlorhydrat durch Natronlauge und destilliert im Dampfstrom, wobei ein Gemenge von *p- und o-Chloranilin* (frei von Anilin) übergeht. Die Trennung der Chloraniline wird über die Acetylverbindungen bewirkt[4]).

4. Reduktion von Nitroverbindungen und Nitraminen zu Nitroso- und Isonitrosoverbindungen.

Um Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen überzuführen, bedient man sich der bequemen Zwischenstufe der Hydroxylamine bei der Reduktion, die durch Oxydationsmittel leicht in Nitrosokörper überführbar sind. (Vgl. Oxydationsmethoden XVIII, S. 149.)

Die Isolierung der Hydroxylamin-verbindung ist oft unnötig, man gießt die erhaltene Lösung direkt in die Eisenchlorid- oder Bichromatlösung[5]).

Nach diesem Verfahren kann man auch die verschiedenartigst substituierten Nitrosokörper erhalten, so *Nitroso-benzylalkohole*, *Nitroso-benzaldehyde*[6]), *m-Dinitroso-benzol*[7]) u. a.

Direkt entsteht *Nitrosobenzol* in kleiner Menge aus Nitrobenzol beim Erhitzen mit **Bariumoxyd** auf ca. 208° im Ölbade[8]). Auch durch Erhitzen

[1]) Gattermann, B. *29*, 3037, 3040 (1896).
[2]) Haber und Schmidt, Ph. Ch. *32*, 271 (1900).
[3]) Brand und Stohr, B. *39*, 4058 (1906); *42*, 2478 (1909).
[4]) Löb, B. *29*, 1894 (1896). [5]) Ham, Diss. Zürich 1904, S. 35.
[6]) Bamberger, B. *28*, 250 (1895); *36*, 836 (1903).
[7]) Alway und Gortner, B. *38*, 1899 (1905).
[8]) Zerewitinoff und Ostromisslensky, B. *44*, 2405 (1911).

von Nitrobenzol mit sehr fein verteiltem **Eisen** soll Nitrosobenzol direkt entstehen[1]), ebenso durch **elektrolytische Reduktion** unter Verwendung von Nickelkathoden und Bleianoden[2]).

o-Nitrophenol kann man direkt zu *o-Nitrosophenol* reduzieren, wenn man eine mit wenig Wasser versetzte **Eisessiglösung** mit Petroläther überschichtet und mit geringen Mengen von **Zinkstaub** behandelt. Das entstandene o-Nitrophenol löst sich beim Umschütteln sofort mit samaragdgrüner Farbe im Petroläther und kann dieser Lösung durch Schütteln mit verdünnter Kupfersulfatlösung entzogen werden, wobei sich letztere tief rot färbt. (Empfindl. Nachweis von Kupfer.)[3]).

Bei o-Nitrobenzaldehyden gelingt unter gleichzeitiger Oxydation der Aldehydgruppe die Reduktion zur Nitrosogruppe intramolekular, wenn man den Aldehyd in Äther- oder Benzollösung der **Sonnenbestrahlung** aussetzt. Die entstehende *o-Nitrosobenzoësäure* scheidet sich alsbald aus dem Lösungsmittel aus. In alkoholischer Lösung wird gleich der Ester der Nitrosobenzoësäure gebildet (1 g Aldehyd = 0,7 g Ester). Ebenso reagiert o-Nitropiperonal; m- und p-Nitroaldehyde reagieren in anderer Weise[4]).

Bei vorsichtiger Reduktion des Nitroguanidins durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure entsteht sog. *Nitrosoguanidin*:

während Zinkstaub und Essigsäure *Aminoguanidin* liefert[5]). Ebenso wird Nitrourethan zu dem gelben *Nitroso-urethan* reduziert[6]):

und in ähnlicher Weise Phenylnitramin durch Zinkstaub und Salmiak zu *Isodiazobenzol*[7]).

5. Reduktion von Dioxim-peroxyden (Furoxanen, Isoxa-diazol-oxyden) zu Oximen (bzw. Furazanen).

Um die sog. Peroxyde von α-Diketondioximen in die zugehörigen Oxime zu verwandeln, ist sehr vorsichtige Reduktion erforderlich. Sie gelingt in alkoholischer Lösung unter Verwendung von **Zinkstaub** und der berechneten Menge in Alkohol gelöstem **Eisessig.**

Darstellung von Dibenzoylglyoxim. Man löst z. B. 2,5 g Dibenzoyl-glyoxim-peroxyd in 60 ccm Alkohol, versetzt unter Kühlung mit 4 g Zinkstaub und hierauf unter Umschütteln mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Eisessigs. Die filtrierte Flüssigkeit wird schwach angesäuert und in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag schließlich aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält *Dibenzoylglyoxim* $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Analog erhält man aus Benzildioxim-peroxyd das *γ-Benzildioxim*[8]) u. a. Formeln vgl. Oxyd. Gr. XVIII, 2 (S. 151).

---

[1]) Rinkes, C. 1915, I, 251. [2]) Dieffenbach, D. R. P. 192519 (1907).
[3]) Baudisch, B. *51*, 1058 (1918).
[4]) Ciamician und Silber, B. *34*, 2040 (1901); R. A. L. [5] *11*, I, 277 (1902).
[5]) Thiele, A. *273*, 133 (1893). [6]) Thiele u. Lachman, A. *288*, 304 (1895).
[7]) Bamberger, B. *53*, 2323 (1920).
[8]) Angeli, B. *25*, 1960 (1892); *26*, 528 (1893); G. *22*, II, 475, 503 (1892).

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid erleiden diese Furoxane Reduktion zu *Furazanen*[1]), und in ähnlicher Weise wird den sog. Glyoxalinoxyden ein Sauerstoffatom entzogen durch Erhitzen mit **Phenylhydrazin**[2]).

6. Reduktion aromatischer Dinitroverbindungen zu *aci*-Dinitrohydrobenzolen.

o- und p-Dinitrobenzol lassen sich in alkalischer Lösung durch **Hydroxylamin** glatt in *diaci*-Dinitro-dihydrobenzole verwandeln:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 2\,NH_2OH + 2\,NaOH = C_6H_4(:NOONa)_2 + 4\,H_2O + N_2$$

Als Nebenprodukte entstehen dabei z. B. aus o-Dinitrobenzol *o-Nitro-nitrosobenzol*, *Nitrobenzol*, *o-Nitrophenol* und wenig *o-Nitranilin*. m-Dinitrobenzol wird unter gleichen Bedingungen durch Hydroxylamin amidiert und geht in *m-Dinitro-m-phenylendiamin* über[3]).

7. Reduktion von Diaryl-hydroxylamin-N-oxyden.

Diaryl-hydroxylamin-N-oxyde, die im freien Zustande nicht existenzfähig scheinen, sondern nur in Form chinoider Salze bekannt sind, z. B.

$$\begin{matrix} CH_3O\cdot C_6H_4 \\ CH_3O\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NO\cdot OH \rightarrow CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):C_6H_4:O\!<\!\begin{matrix} ClO_4 \\ CH_3 \end{matrix}$$

gehen durch gemäßigte Reduktion mittels **Zinkstaub** in Acetonlösung oder durch **Jodnatrium** in Alkohol glatt in *Diarylstickstoffoxyde* z. B. $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N(:O)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ über. Durch **Hydrazinhydrat** oder **Phenylhydrazin** werden ebenso glatt Diaryl-hydroxylamine gebildet, z. B. *Dianisylhydroxylamin*. Ein Überschuß der letztgenannten Reduktionsmittel bildet *Diarylamine*[4]). Ganz analog werden die Indophenol-N-oxyde zu *Indophenolen* und *Dioxy-diphenylaminen* reduziert[5]).

XIX. Reduktion der Nitro- (bezw. Nitroso-) verbindungen zu Azoxy- und Azoverbindungen, der Azoxy- zu Azoverbindungen.

1. $2\,NO_2 \rightarrow N=NO$.
2. $2\,NO_2 \rightarrow N:N$. (S. 345.)
3. $N=NO \rightarrow N:N$. (S. 346.)

1. Reduktion der Nitro- zu Azoxyverbindungen.

Nitrokörper werden leicht durch verschiedene alkalische Reduktionsmittel zu Azoxyverbindungen reduziert. Für gewöhnlich bedient man sich bei Nitrokohlenwasserstoffen des **alkoholischen Kalis oder Natrons**, und zwar wirkt der Äthylalkohol, da er leichter durch Oxydationsmittel angegriffen

[1]) Wieland und Semper, A. *358*, 36 (1907).
[2]) Diels und Salomon, B. *52*, 51 (1919).
[3]) Meisenheimer, B. *36*, 4174 (1903); M. und Patzig, B. *39*, 2526 (1900); M. und Hesse, B. *52*, 1161 (1919).
[4]) K. H. Meyer, und Gottlieb-Billroth, B. *52*, 1476 (1919); Meyer und Reppe, B. *54*, 327 (1921). [5]) K. H. Meyer und Elbers, B. *54*, 337 (1921).

wird, energischer als der Methylalkohol; es wird daher letzterer für viele Zwecke vorgezogen.

Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol. Man gibt z. B. 30 g Nitrobenzol zu einer Lösung von 20 g Natrium (oder 30 g festem Natriumhydrat) in 200 g Methylalkohol und kocht 5—6 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verdünnt man mit Wasser, wonach das zuerst ölige *Azoxybenzol* bald krystallinisch erstarrt. Es wird aus Ligroin umkrystallisiert[1]).

Bei Nitrohalogenbenzolen kommt es auf die Konzentratien des Alkohols an, ob Azoxykörper gebildet werden oder ob das Halogen durch OC_2H_5 ersetzt wird. Verdünnt man den Äthylalkohol mit der Hälfte Wasser, so bildet sich beim Erhitzen am Rückflußkühler aus p-Nitrochlorbenzol als Hauptprodukt *p-Nitrophenetol* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ neben wenig *Dichlor-azoxybenzol* und *Nitrophenol*. Mit absolutem oder 96%igem Alkohol erhält man bei 100—130° *Dichlor-azoxybenzol*, von 150—200° dagegen *Dichlor-azobenzol*[2]). Bei Nitrokörpern mit einem Methyl in der p-Stellung wird der Wasserstoff teilweise dem Methyl entnommen, und es bilden sich *Nitro-*, *Nitroso-* bzw. *Azoxyverbindungen* des *Dibenzyls* und besonders auch des *Stilbens*[3]).

Die Einwirkung des Alkoholats auf die Nitrogruppe erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,CH_3 \cdot ONa = 2C_6H_5 \cdot \underset{\cdot\cdot}{N}(O) \cdot N \cdot C_6H_5 + 3\,H \cdot COONa + 3\,H_2O.$$

Dinitrokörper werden durch kochendes äthylalkoholisches Natron leicht verharzt, während methylalkoholisches Natron m-Dinitrobenzol, wenn auch erst nach 48stündigem Kochen, in *Dinitro-azoxybenzol* umwandelt[4]). Läßt man die Reaktion sich aber bei Gegenwart von Äthylalkohol bei 55° abspielen, indem man zu der Lösung des Dinitrokörpers (100 g auf 1,5 l Alkohol von 96%) eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung von 40 g Natronhydrat (von 55°) hinzufügt, so ist nach ca. 1 Stunde die Reaktion beendet, und das Produkt ist ziemlich reines *Dinitro-azoxybenzol*[5]).

Auch aus Nitrosoverbindungen entstehen mit alkoholischem Kali Azoxykörper.

So erhält man aus Nitrosodimethylanilin beim gelinden Erwärmen bequem *p-Azoxydimethylanilin* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{N}(O) - N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$[6]).

Dasselbe Produkt entsteht auch aus der Nitrosoverbindung (40 g) mit **Phenylhydrazin** (25 g) in absolut-ätherischer Lösung (300 ccm), während in alkoholischer Lösung etwas *Azodimethylanilin* neben anderen Produkten entsteht[7]). Auch wäßrige **Formaldehydlösung** bildet Azoxydimethylanilin aus der Nitrosoverbindung, nicht dagegen aus Nitrodimethylanilin[8]).

Die Nitrodimethylaniline werden glatt nur durch sehr konzentrierte Natriummethylatlösung reduziert, verdünnte reagiert nicht. Man erhitzt zunächst z. B. m-Nitrodimethylanilin mit der Methylatlösung auf 100°, verjagt

---

[1]) Zinin, J. pr. [1] *36*, 98 (1845).
[2]) Willgerodt, B. *15*, 1004 (1882); vgl. ferner Brand, J. pr. *67*, 145 (1903).
[3]) O. Fischer und Hepp, B. *26*, 2231 (1893).
[4]) Klinger und Pitschke, B. *18*, 2551 (1885).
[5]) Lobry de Bruyn, B. *26*, 269 (1893). [6]) Schraube, B. *8*, 619 (1875).
[7]) O. Fischer und Wacker, B. *21*, 2611 (1888).
[8]) Pinnow und Pistor, B. *26*, 1314 (1893); *27*, 608 (1894).

dann den Alkohol bei 125° und erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei die Masse nicht eintrocknen darf. Dann wird mit Wasser versetzt und das fast quantitativ entstandene *m-Azoxydimethylanilin* nach dem Erstarren aus Benzol oder Ligroin umkrystallisiert[1]).

Bei der Reduktion von Nitrophenoläthern mit alkoholischem Natron kann die Alkoxygruppe durch eine andere ersetzt werden, wenn der verwendete Alkohol ihr nicht entspricht; so liefert p-Nitrophenetol *Azoxyanisol*, das die Erscheinung der fließenden Krystalle zeigt[2]).

Die Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol kann, wenn auch weniger gut, auch durch **Calciumäthylat** bewirkt werden[3]).

Auch durch **Natriumamalgam** entstehen zuweilen Azoxykörper, so, wenn man o-Dinitrodiphenyl in Methylalkohol damit behandelt, um *Phenazonmonoxyd* zu erhalten[4]), oder wenn man z. B. Nitroamidoverbindungen in kalter alkoholischer Lösung allmählich damit versetzt und die Natronlauge ab und zu durch Essigsäure abstumpft[5]). Nicht immer gelingt aber die Reduktion auf diese Weise; besser werden Nitroaniline als Acetylverbindungen (1 Teil) in alkoholischer Lösung (20 Teile) mit **konzentriertem Ammoniak** (4—10 Teile) **und Zinkpulver** (4—10 Teile) sowie unter Zusatz von etwas Platinchloridlösung reduziert, indem man unter Erwärmen und Umschütteln 3 Tage stehen läßt. Ausbeute 0,5 Teile *Azoxyacetanilid*[6]).

Sehr gut gelingt die Darstellung der Azoxyverbindungen auch mit Hilfe von **arseniger Säure** in alkalischer Lösung, wobei man berechnete Mengen verwendet und sehr gute Ausbeuten erhält bei Nitrobenzol, den m- und p-nitrierten Benzoësäuren und Benzolsulfosäuren.

$$\underset{(492)}{4\,C_6H_5\cdot NO_2} + 3\,\underset{(594)}{As_2O_3} = 2\,C_6H_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}} = N\cdot C_6H_5 + 3\,As_2O_5$$

Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol mittels arseniger Säure. Man erhitzt z. B. 25 g Nitrobenzol, 30 g Arsenik, 40 g Natronhydrat und 400 g Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler unter Rühren. Nach dem Abheben des Öls und Waschen mit Wasser und Säure wird das Produkt im Dampfstrom destilliert, wobei zuerst etwas Nitrobenzol und dann reines *Azoxybenzol* in einer Ausbeute von 60—70% übergeht.

Die Reduktion gelingt nach dieser Methode nicht bei den o-Nitrokörpern, während p-Nitrotoluol so leicht, allerdings hauptsächlich zu p-Toluidin, reduziert wird. Das Verfahren ist zur Trennung der beiden Nitrotoluole vorgeschlagen[7]).

Bei andern Nitrokörpern muß aber wesentlich mehr arsenige Säure verwendet werden, um gute Ausbeuten zu erhalten. Um die symmetrische Nitroisophtalsäure in *Azoxybenzol-tetracarbonsäure* überzuführen, ist fast die dreifache Menge Arsenik erforderlich[8]).

Eisen und Alkali, das nach Red. Gr. XVII, 4, auch zur Gewinnung von Aminen aus Nitrokörpern dient, kann auch bei andern Mengenverhältnissen Azoxykörper erzeugen. Zur Gewinnung von *o-Azoxytoluol* soll man z. B. folgendermaßen verfahren:

[1]) Nölting und Fourneaux, B. *30*, 2932 (1897).
[2]) Gattermann und Ritschke, B. *23*, 1738 (1890).
[3]) Perkin und Pratt, Soc. *95*, 159 (1909). [4]) Täuber, B. *24*, 3084 (1891).
[5]) Buckney, B. *11*, 1451 (1878); Limpricht, B. *18*, 1405 (1885).
[6]) Mixter, Am. *5*, 1 (1883); B. *16*, 1497 (1883).
[7]) Lösner, D. R. P. 77563 (1893); 78002 (1893); J. pr. *50*, 564 (1894).
[8]) R. Meyer und Wesche, B. *50*, 449 (1917).

Bildung eines Azoxykörpers mittels Eisen und Alkali. 600 g o-Nitrotoluol werden mit 1800 g fein gepulvertem Eisen und 1200 g eines genügend hoch siedenden Kohlenwasserstoffs unter Rühren auf 110° erwärmt und nach und nach mit 500 ccm Natronlauge (60 Bé.) versetzt, wonach die Temperatur bis 120° gehen kann. Ist der Geruch nach Nitrotoluol verschwunden, so hebt man die Lösung ab und destilliert den Kohlenwasserstoff herunter, wobei das o-Azoxytoluol hinterbleibt[1]).

Auch mit **Traubenzucker und Alkali** können Azoxyverbindungen entstehen, so aus 1-Methyl-2-amino-4-nitrobenzol das *Dimethyl-diamino-azoxy-benzol*[2]).

Recht gut lassen sich auch **elektrolytisch** Azoxyverbindungen darstellen in wäßrig-alkalischer Suspension.

10 g Nitrobenzol werden mit 80 ccm einer 2—4%igen Natronlauge kräftig verrührt und innerhalb 7 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 5—7 Ampère pro 100 qcm elektrolysiert. Man erhält eine Ausbeute von 90% an reinem Azoxybenzol und nur Spuren von Anilin[3]).

Für einige Fälle scheint **Schwefelnatrium** ein geeignetes Mittel zur Gewinnung der Azoxyverbindungen zu sein. So läßt sich o-Dinitrodiphenyl in alkoholischer Lösung zum *o-Azoxydiphenyl (Phenazon-monoxyd)* reduzieren[4]), und m-Dinitrobenzol wird im wesentlichen in *m-Dinitro-azoxybenzol* übergeführt[5]). Neuerdings benutzt man, um Azoxyverbindungen technisch herzustellen, analog **Pyrit, Zinkblende und andere Kiese, Glanze oder Blenden** oder **Steinkohle bei Gegenwart von Natronlauge**[6]).

Das **Natriumdisulfid** Na_2S_2 dagegen scheint weniger geeignet für diese Verwendung, denn p-Dinitrobenzol wird dadurch zu *Dinitroazobenzol* und m-Dinitrobenzol nur teilweise in die Azoxyverbindung übergeführt. o-Dinitrobenzol liefert nur Dinitrodiphenyldisulfid[7]).

Entgegen der allgemeinen Ansicht kann auch in saurer Lösung die Bildung von Azoxyverbindungen erfolgen, nämlich dann, wenn im Benzolkern genügend „negative" Substituenten vorhanden sind. Die Entstehung der Azoxyverbindungen ist offenbar so zu erklären, daß zwischen dem entstandenen Nitrosobenzol und dem durch Dissoziation freigewordenen Hydroxylamin Kondensation eintritt:

$$R \cdot NHOH + R \cdot NO = H_2O + R \cdot NO : N \cdot R.$$

s-Trinitrobenzol liefert mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge **Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure** wenig Dinitroanilin, hauptsächlich *Tetranitro-azoxybenzol*. Dichlor-brom-nitrobenzol $\overset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_2 \cdot \overset{(3)}{Cl} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(5)}{Cl}$ gibt *Tetrachlor-dibrom-azoxybenzol*, auch m-Dinitrobenzol wird zu *Dinitro-azoxybenzol*[8]).

Auch durch **Zinkstaub und Essigsäure** werden bei gewissen o-Nitroverbindungen Azoxy- (und auch Azo-)verbindungen gebildet, so bei der Reduktion des o-Nitrobenzamids (10—15% an *Azoxy-benzamid*), des o-Nitrobenzoësäureesters, des o-Nitro-benzylalkohols, der o-Nitro-benzoësäure u. a.[9]).

Ferner sind Reduktionen von Nitrokörpern durch **Hydrazoverbindungen** zu Azoxykörpern bekannt[10]).

---

[1]) Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496 (1903). [2]) Jansen, C. *1913*, II, 761.
[3]) Löb, B. *33*, 2332 (1900). [4]) Ullmann und Dieterle, B. *37*, 24 (1904).
[5]) Brand, J. pr. *74*, 465 (1906); Höchster Farbwerke, D. R. P. 216246 (1909).
[6]) Bayer & Co., D. R. P. 204653 (1908), 210806 (1909).
[7]) Blanksma, C. *1901*, I, 1363 und 1365; Brand, J. pr. *74*, 460 Anm. (1906).
[8]) Flürscheim, J. pr. *71*, 497 (1905).
[9]) Heller, B. *41*, 2691 (1908); *43*, 1907 (1910).
[10]) Dieffenbach, D. R. P. 197714 (1908).

2. Reduktion von Nitrokörpern zu Azoverbindungen.

Um aus Nitrokörpern Azoverbindungen direkt zu gewinnen, bedarf es etwas stärkerer Reduktionsmittel als für die Darstellung der Azoxykörper. Man verwendet **Zinkstaub und Alkali, Zinnoxydulnatron** und einige andere.

Nach Alexejew[1]) erhitzt man zur Herstellung von *Azobenzol* eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol mit etwas Kalilauge (es genügt oft ein Bruchteil der berechneten Menge) und Zinkstaub; etwa entstandenes Hydrazobenzol wird durch Einleiten von salpetriger Säure wieder zu Azobenzol oxydiert.

$$2\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 8\,H = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Bei den höheren Homologen müssen die Mengen des Zinkstaubs, des Alkohols und der Lauge jeweils festgestellt werden, wie es für die verschiedenen Azoxylole z. B. geschehen ist.

Reduktion von Nitroxylol zu Azoxylol. Man erhitzt z. B. 20 g o-Nitro-o-xylol, 20 g Natronlauge (32 %), 100 ccm Alkohol 1 Stunde und trägt dabei 20 g Zinkstaub (von 90 % Zink) in kleinen Portionen ein, filtriert dann, dampft den Alkohol ab, behandelt mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwaige Hydrazoverbindung zum Benzidin umgelagert wird und in Lösung geht und krystallisiert das *v. Azo-orthoxylol* mehrmals aus Alkohol um[2]).

Das *as-Azo-orthoxylol* $C_6H_3\,(\overset{(1,2)}{CH_3})_2\,\overset{(4)}{N} : \overset{(4)}{N} \cdot C_6H_3\,(\overset{(1,2)}{CH_3})_2$ stellt man auch gut durch Reduktion des entsprechenden Nitroorthoxylols mittels **Natriumamalgams** in alkoholischer Lösung dar. In solchen Fällen, in denen eine Umlagerung etwa entstandener Hydrazoverbindung zum Benzidin nicht stattfindet, muß man vermeiden, die Reduktion bis zur Bildung der ersteren zu treiben, da sie nicht durch Säure von der Azoverbindung getrennt werden kann[3]). Ähnlich kann m-Nitrodimethylanilin in *m-Azodimethylanilin* übergeführt werden[4]). Unbequem ist bei diesem Verfahren das häufige Ausziehen des Zinkstaubs mit Alkohol.

Rasch und sicher kommt man in den meisten Fällen mit der berechneten Menge **Zinnoxydulnatron** zum Ziel. Man löst die nach

$$2\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 4\,Sn(ONa)_2 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4\,SnO_3Na_2$$

berechnete Menge Zinnchlorür (4 Mol. $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O = 904$) in überschüssiger kalter Natronlauge und läßt diese Lösung dann auf dem Wasserbade auf den Nitrokörper einwirken, ev. indem man eine alkoholische Lösung dieses letzteren hinzufügt. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt sich die Verwendung von Kaliumsalzen, weil die Kaliumsalze der *Azosulfonsäuren* schwerer löslich sind als die Natriumsalze. Die Methode ist geeignet z. B. zur Gewinnung von *Azobenzol, Azotoluolen, Azobenzoldisulfosäuren* usw., nicht dagegen zur Darstellung von *Azonaphtalin*[5]).

An Stelle des Zinkstaubs kann man in der Technik das billigere **Eisen** verwenden (vgl. Red. Gr. XVII, 4), das in einigen Fällen glatt zu Azokörpern zu führen scheint.

Azoanisol aus Nitroanisol mittels Eisen und Alkali. Erwärmt man 5 Teile o-Nitroanisol, 40 Teile fein gepulvertes Eisen, 6 Teile Natronlauge von 50 Bé. mit

[1]) Alexejew, Z. *1868*, 497. [2]) Nölting und Stricker, B. *21*, 3140 (1888).
[3]) Nölting und Stricker, B. *21*, 3140 (1888); vgl. auch Schultz, B. *17*, 472 (1884); Janovsky, M. *9*, 829 (1888). [4]) Nölting u. Fourneaux, B. *30*, 2936 (1897).
[5]) O. N. Witt, B. *18*, 2912 (1885).

100 ccm Toluol auf 90°, so daß die Temperatur nicht über 110° steigt, so erhält man nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs aus der Lösung *Azoanisol*[1]).

Ebenso werden technisch auch **Alkalisulfide** verwandt, die bei Gegenwart von starker Lauge glatt Azokörper erzeugen[2]).

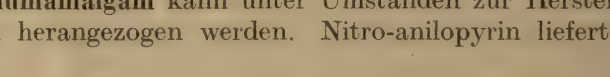
Erhitzen von Nitrobenzol mit **Bariumoxyd** führt ebenfalls zu Azobenzol (28—29%)[3]).

Auch durch **elektrolytische Reduktion** kann man direkt von Nitrokörpern zu Azoverbindungen gelangen, wenn man sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge oder Natriumacetat unter Anwendung von Quecksilberelektroden reduziert. Anodenflüssigkeit Natriumsulfat, Stromdichte 3—5 Ampère[4]). Auch ohne daß sich der Nitrokörper in Lösung befindet, also bei bloßer Suspension, lassen sich glatte Reduktionen erzielen, wenn eine alkalische **Plumbitlösung** verwandt wird und als Kathode Blei, als Anode Kohle oder Platin[5]). In noch einfacherer Weise gelingt die Darstellung von Azokörpern elektrolytisch, wenn man die Reduktion in wäßrig-alkalischer Suspension bei höherer Temperatur (105—115°) unter Anwendung konzentrierterer Natronlauge (40—50° Bé.) vornimmt. Zweckmäßig macht man das Gefäß selber zur Kathode[6]).

Bequem kann man auch Nitrobenzol und Homologe in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat zu Azokörpern reduzieren unter Verwendung von Nickeldrahtnetz als Kathode und eines Bleiblechs als Anode[7]).

Aluminiumamalgam kann unter Umständen zur Herstellung von Azoverbindungen herangezogen werden. Nitro-anilopyrin liefert damit *p-Azoanilopyrin*[8]).

Reduziert man Nitrolsäuren mit **Natriumamalgam,** so entstehen in geringer Menge die von V. Meyer und Constam[9]) entdeckten *Azaurolsäuren*, intensiv gefärbte Verbindungen, deren Konstitution wahrscheinlich folgende ist[10]): vgl. dazu Red. Gr. XVIII, 1.



3. Reduktion von Azoxy- zu Azoverbindungen.

Um Azoxykohlenwasserstoffe in Azokörper überzuführen, werden sie im gut getrockneten Zustande mit der dreifachen Menge ebenso getrockneter **Eisenfeile** in einer Retorte erhitzt. Das überdestillierte *Azobenzol* (ca. 72% Ausbeute) wird durch Destillation im Dampfstrom gereinigt[11]).

Beim o-Azoxytoluol kann die Reduktion auch durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100—120° bewirkt werden, wobei der freiwerdende Sauerstoff einen Teil des Toluols zur Carbonsäure oxydiert.

[1]) Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496 (1903).
[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 216246 (1909).
[3]) Zerewitinoff und Ostromisslensky, B. *44*, 2405 (1911).
[4]) Löb, *33*, 2331 (1900). [5]) Bayer & Co., D. R. P. 121899 (1901).
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 141535 (1903).
[7]) Elbs und Kopp, Z. El. Ch. *5*, 108 (1898).
[8]) Michaelis, A. *378*, 351 (1911).
[9]) V. Meyer und Constam, A. *214*, 328 (1882).
[10]) Wieland, A. *353*, 65 (1907).
[11]) Schultz und Schmidt, A. *207*, 329 (1881).

Gießt man dann in Wasser, so nimmt Äther ziemlich reichliche Mengen von *o-Azotoluol* auf[1]).

Um Azoxydiphenyl (oder Phenazon-monoxyd) in *Diphenazon* überzuführen,

wird es am besten mit der berechneten Menge **Zinnchlorür** in konzentrierter rauchender Salzsäure behandelt[2]). Ganz ebenso wird Dichlor-phenazinoxyd in *Dichlor-phenazin* verwandelt[3]).

XX. $2\,NO_2 \longrightarrow NH-NH$.

Die Reduktion der Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen wird am besten durch **Zinkstaub und Natronlauge** vorgenommen **bei Gegenwart von Alkohol,** der die Heftigkeit der Reaktion mildert[4]). Man kommt mit verhältnismäßig wenig Natronlauge aus.

Darstellung von Hydrazobenzol aus Nitrobenzol. Man erhitzt z. B. ein Gemenge von 100 Teilen Nitrobenzol und 50 Teilen Alkohol zum Sieden, trägt 150—160 Teile Zinkstaub ein und läßt nun allmählich ein Gemisch von 100 Teilen Alkohol und 13 Teilen Natronlauge (36° Bé.) unter gelindem Sieden zulaufen. Dann destilliert man den Alkohol ab und trennt entweder das krystallinische Hydrazobenzol vom Zinkstaub mechanisch auf dem Sieb oder durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Salzsäure, wobei das *Hydrazobenzol* hinterbleibt. Ebenso werden *Hydrazotoluol* und *Hydrazoanisol* dargestellt[5]).

o-Nitrodipenylmethan liefert mit Zinkstaub und Natronlauge zwar 15—20% *o-Hydrazo-diphenylmethan*, in der Hauptsache aber die o-Aminoverbindung[6]).

Sehr gut lassen sich auch elektrolytisch Hydrazokörper aus Nitroverbindungen darstellen, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat zunächst zu Azokörpern und danach zu *Hydrazoverbindungen* reduziert werden. Die Ausbeute an diesen beträgt ca. 90%. Auch substituierte Hydrazoverbindungen lassen sich so, z. B. *Diamino-hydrazobenzol* aus m-Nitranilin, darstellen[7]).

In wäßrig-alkalischer Suspension sind Nitroverbindungen auch bei Gegenwart von fein verteiltem **Blei** elektrolytisch zu Hydrazokörpern reduzierbar[8]), oder bei Gegenwart von **Bleiverbindungen**[9]).

Unter Umständen werden Nitrokörper in saurer Lösung zu Hydrazoverbindungen reduziert, so geht p-Nitrobenzoëester durch **Zinkstaub und Eisessig** in ein Gemisch von *Hydrazo-* und *Aminobenzoëester* über, während Nitrobenzol dabei 10% Azobenzol liefert[10]).

[1]) Klinger und Pitzschke, B. *18*, 2555 (1885).
[2]) Ullmann und Dieterle, B. *37*, 25 (1904).
[3]) Bamberger und Ham, A. *382*, 93 (1911). [4]) Alexejew, Z. *1868*, 497.
[5]) Schultz, Chemie d. Steinkohlenteers (1900) S. 93. [6]) Carré, C. v. *148*, 101 (1909).
[7]) Elbs und Kopp. Z. El. Ch. *5*, 108 (1898); Wülfing, D. R. P. 100233 (1899).
[8]) Wohl, D. R. P. 81129 (1895). [9]) Bayer & Co., D. R. P. 121899 (1901).
[10]) Krösche, C. *1915*, II, 1186.

XXI. Addition von Wasserstoff an die Stickstoffdoppelbindung, Spaltung zwischen N : N.

1. Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen und direkt zu Benzidinen. (S. 348.)
2. Reduktion von Diazo- und Triazoverbindungen. (S. 350.)
3. Spaltung der Azo- und Hydrazokörper in Amine. (S. 352.)
4. Reduktion und Spaltung von Aldazinen, Ketazinen, Formazyl- und Tetrazolverbindungen. (S. 355.)

1. Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen und direkt zu Benzidinen.

Die Reduktion von Azokörpern liefert in alkalischer Lösung Hydrazoverbindungen, sie kann durch verschiedene, auch ganz schwach wirkende Mittel leicht bewirkt werden. Kocht man eine alkoholische Lösung von Azobenzol mit **Zinkstaub** bis sie farblos geworden ist, filtriert und fällt mit Wasser, so erhält man reines *Hydrazobenzol*[1]). Auch durch **alkoholisches Schwefelammonium** oder **Natriumsulfhydrat** kann die Reduktion bewirkt werden[2]) oder durch Erhitzen mit **feingepulvertem Eisen und Natronlauge**[3]) oder **Aluminiumamalgam**[4]).

Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen mittels Aluminiumamalgam. Erhitzt man Azoverbindungen, wie Azobenzol z. B., in alkoholischer Lösung mit **Aluminiumamalgam** und einer Spur Wasser auf dem Wasserbade, so werden sie, selbst in Portionen von 50 g, in wenigen Minuten entfärbt und geben quantitativ *Hydrazobenzole*, ohne Beimengung von Benzidinen.

Auch das aliphatische Azomethan $CH_3 \cdot N : N \cdot CH_3$ wird ebenso durch Zinkstaub und Natronlauge oder durch **Natriumamalgam** in *Hydrazomethan* $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ verwandelt[5]).

Zinkstaub und Eisessig wird verwandt zur Reduktion von Estern der o-Oxy-azoverbindungen in alkoholischer oder Essigesterlösung. Benzolazo-p-kresolbenzoat geht hiermit über in *Benzol-hydrazo-p-kresol-benzoat* $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_3H_5$[6]).

Dinitro-azobenzol und Dinitro-azoxybenzol werden durch Ammoniumsulfhydrat zu *Dinitro-hydrazobenzol* reduziert[7]).

Auch beim Erhitzen mit **Phenylhydrazin** auf 160—170° wird nahezu quantitativ *Hydrazobenzol* gebildet, indem es selbst dabei in Benzol übergeht:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 = C_6H_6 + N_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Das Hydrazobenzol wird nach dem Abkühlen durch Zusatz von absolutem Alkohol als weiße krystallinische Masse ausgefällt[8]).

m-Azodimethylanilin wird am besten durch **Natriumamalgam** in *m-Hydrazo-dimethylanilin* übergeführt[9]).

---

[1]) Alexejew, Z. *1868*, 497. [2]) Hofmann, J. *1863*, 424.
[3]) Vgl. Red. Gr. XVII, 4 (S. 319); Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496 (1903).
[4]) Hans Wislicenus, J. pr. *54*, 62 (1896).
[5]) E. Fischer, B. *29*, 793 (1896); Thiele, B. *42*, 2580 (1909).
[6]) v. Auwers und Eckardt, A. *359*, 357 (1908); v. Auwers, A. *365*, 291 (1909).
[7]) Witt und Kopetschni, B. *45*, 1163 (1912).
[8]) Walther, J. pr. *52*, 141 (1895).
[9]) Nölting und Fourneaux, B. *30*, 2939 (1897).

Reduktion eines Azo- zu einem Hydrazokörper durch Natriumamalgam. Man löst 15 g davon in 100 g Alkohol und erhitzt mit 150 g 3%igem Natriumamalgam zum Sieden, bis die Flüssigkeit schwach gelb ist. Dann destilliert man den Alkohol im Kohlensäurestrom ab, fällt mit ausgekochtem Wasser, saugt den Hydrazokörper im Kohlensäurestrom ab und wäscht darin aus. Der im Vakuum getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

Phenyl-azo-aldoxime führt man in Hydrazoverbindungen über, z. B. Phenyl-azo-acetaldoxim in *Phenyl-hydrazo-acetaldoxim*:

$$CH_3 \cdot C \begin{cases} NOH \\ N:N \cdot C_6H_5 \end{cases} \rightarrow CH_3 \cdot C \begin{cases} NOH \\ NHNHC_6H_5, \end{cases}$$

wenn man ersteres in absulot-alkoholischem Ammoniak löst und unter Kühlung **Schwefelwasserstoff** einleitet. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Hydrazokörpers[1]). Das orangerot gefärbte Azodicarbonamid wird in siedendem Wasser ebenfalls durch Schwefelwasserstoff zu farblosem *Hydrazodicarbonamid* reduziert[2]):

$$NH_2 \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$$

und durch dasselbe Mittel läßt sich auch die Gruppe N : N in ringförmigen Verbindungen in NH · NH überführen, z. B. bei den Tetrazinen[3]).

Auch **Alkohol** vermag in einzelnen Fällen die Umwandlung zu bewirken; so geht Benzoyl-azobenzol $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:N \cdot C_6H_5$ durch kurzes Kochen damit in *Benzoyl-hydrazobenzol* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ über[4]). Allgemeiner scheinen sich die Azokörper durch Amylalkohol in Form von **Natriumamylat** in Hydrazokörper verwandeln zu lassen. Azobenzol liefert bei 5 Minuten langem Kochen *Hydrazobenzol* neben *Isoamyl-anilin*, das durch Reduktion des intermediär gebildeten Valeral-anilins entstanden ist[5]).

Führt man die Reduktion der Azokörper in saurer Lösung aus, so lagern sich die entstandenen Hydrazokörper direkt zu Benzidinen oder Semidinen um, so daß man diesen Prozeß in einer Operation ausführen kann. Azobenzol wird in alkoholischer Lösung durch **Zinnchlorür und Salzsäure** oder durch **schweflige Säure** leicht reduziert und zugleich zu *Benzidin* umgelagert[6]). In technisch rationeller Weise findet die Reduktion durch **Jodwasserstoff** statt, der stets wieder aus zurückgebildetem Jod durch schweflige Säure regeneriert wird, so daß man mit einer sehr kleinen Menge Jodwasserstoff auskommt.

Überführung von Azobenzol in Benzidin durch Jodwasserstoff. Man suspendiert den Azokörper, ev. fein gemahlen, in überschüssiger Salzsäure (1,18), setzt etwa den 9. Teil Jodkalium zu und leitet 6—10 Stunden Schwefeldioxyd ein. Man saugt das *Benzidinsulfat* ab und reinigt es durch Anschlämmen und Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumsulfat. Beim Filtrieren geht die verhältnismäßig kleine Menge des *Diphenylins* ins Filtrat[7]).

Auch auf **elektrolytischem Wege** kann diese Umwandlung sehr leicht bewirkt werden in 30%iger Schwefelsäure, die 10% Titansulfat enthält, unter Verwendung einer Bleielektrode, einer Stromdichte von 3—4 Ampère

---

[1]) Bamberger und Grob, B. *35*, 72 (1902).
[2]) Thiele, A. *270*, 42 (1892).
[3]) E. Müller, B. *42*, 3283 (1909). [4]) Ponzio, G. *39*, II, 321 (1909).
[5]) Diels und Rhodius, B. *42*, 1072 (1909).
[6]) Zinin, A. *85*, 328 (1853); Schultz, B. *17*, 472 (1884).
[7]) Bodenstein, D. R. P. 172569 (1906).

pro Quadratdecimeter und einer Spannung von 3—4 Volt. Ferner bei Anwendung von Vanadintrioxyd als Katalysator (2 Teile V_2O_3 auf 100 Teile reine Schwefelsäure)[1]).

2. Reduktion von Diazo- und Triazoverbindungen.

Die Reduktion der Diazoniumsalze zu *Hydrazinen* läßt sich leicht, auch in technisch vollkommener Weise, durch **Zinkstaub und Essigsäure bzw. schweflige Säure** bewirken, Verfahren, die auch für alle Substitutionsprodukte, insbesondere für die Gewinnung von *Nitro-phenylhydrazinen*, verwendbar sind.

Darstellung von Phenylhydrazin mittels Zinkstaub und Essigsäure. Man diazotiert 50 g Anilin in 2½ Mol. konzentrierter Salzsäure und 300 g Wasser genau, gießt diese Lösung in eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von 2½ Mol. Natriumsulfit, erwärmt das Gemisch und reduziert die Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure bis zur Entfärbung. Das heiße Filtrat wird durch Zusatz von ⅓ Vol. rauchender Salzsäure in schwer lösliches salzsaures *Phenylhydrazin* übergeführt[2])

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + NaCl$$

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na \rightarrow C_6H_5NH \cdot NH_2 + SO_4HNa$$

Um p-Nitranilin in *p-Nitro-phenylhydrazin* überzuführen, wird die Reduktion am besten durch **Sulfitlauge** bewirkt.

Darstellung von p-Nitrophenylhydrazin mittels schwefliger Säure. Man diazotiert 10 g p-Nitranilin in 21 g Salzsäure (37%) mit 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser, neutralisiert mit Soda und verdünnt auf 100 ccm. Diese Lösung wird unter Rühren in 50 ccm Sulfitlauge von 0° (Kalihydrat in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit fester Pottasche stark alkalisch gemacht), die mit 10 g festem Kaliumcarbonat versetzt war, einlaufen lassen. Das ausgeschiedene Salz $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3K) \cdot NH \cdot SO_3K$ wird abgesogen und mit 80 ccm Salzsäure (19%) 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das dabei erhaltene Chlorhydrat versetzt man unter Kühlung mit gesättigter Soda- und dann mit Natriumacetatlösung, wobei reines *Nitrophenylhydrazin* ausfällt[3]).

Auch läßt sich die Diazoniumsalzlösung durch die berechnete Menge **Zinnchlorür in Salzsäure** unter 0° zum Hydrazin reduzieren, was für das *o-Nitrophenylhydrazin* zu empfehlen ist[4]).

Dabei entsteht indessen kein Zinndoppelsalz, sondern unter 0° bildet sich stets sofort salzsaures Nitrophenylhydrazin[5]).

Diese von V. Meyer und Lecco[6]) stammende Reduktionsmethode kann im kleinen Maßstabe auch bequem für die Herstellung des Phenylhydrazins im Laboratorium dienen.

Darstellung von Phenylhydrazin mittels Zinnchlorür. Man versetzt hierzu die stark salzsaure Diazoniumsalzlösung mit einer Lösung von Zinnchlorür (60 g auf 10 g Anilin) in konzentrierter Salzsäure und saugt nach einer Stunde das salzsaure *Phenylhydrazin* ab.

Diazoniumsalze lassen sich ferner in verdünnt salzsaurer Lösung quantitativ mittels **Natriumhydrosulfit** zu Phenylhydrazinen reduzieren[7]) (Volumetrische Methode).

---

[1]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 168273 (1906); 172654 (1906).

[2]) E. Fischer, A. *190*, 71 (1877); vgl. auch Reychler, B. *20*, 2463 (1887): E. Fischer, Organ. Präparate *1920*, 23.

[3]) Bamberger u. Kraus, B. *29*, 1834 (1896). [4]) Bischler, B. *22*, 2801 (1889).

[5]) Graff, Über Nitro- und Amidoderivate des Antipyrins und Thiopyrins. Dissertation, Rostock 1908. S. 20. [6]) V. Meyer u. Lecco, B. *16*, 2976 (1883); *17*, 572 (1884).

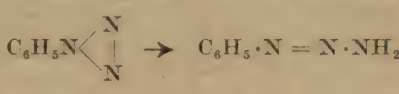
[7]) Knecht und Thompson, C. 1920, IV, 457; Thompson, C. 1921, I, 491.

Auch Diazoamidoverbindungen sind in kalter alkoholischer Lösung durch **Zinkstaub und Essigsäure** reduzierbar[1]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4\,H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

Normale Diazotate wie Isodiazotate werden durch **Natriumamalgam** oder durch **Zinkstaub in alkalischer Lösung** leicht zu *Phenylhydrazin* reduziert[2]).

Die reduktive Aufspaltung des Diazobenzolimids zum *Phenyltriazen*

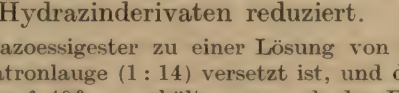


gelingt lediglich durch eine **ätherische Lösung von Zinnchlorür,** das an sich nicht, wohl aber bei Gegenwart von etwas Wasser beim Einleiten von Salzsäuregas ätherlöslich wird[3]). Dies Reduktionsmittel gestattet bei beliebig niedriger Temperatur zu arbeiten, was für diesen Fall nötig ist, da Phenyltriazen nur unter — 15° beständig ist. Die Verbindung fällt als Zinndoppelsalz aus[4]). Andere Reduktionsmittel spalten nach Curtius[5]) das Diazobenzolimid, Natrium und Alkohol in Stickstoff und Anilin, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in Hydrazobenzol und Ammoniak.

Stickstoffwasserstoffsäure wird zu Ammoniak reduziert. Deren Abkömmlinge, die Triazoverbindungen, z. B. α-Triazopropionester $CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot COOR$ lassen sich daher leicht zu Aminen reduzieren. Der genannte Ester gibt mit **Aluminiumamalgam** in feuchtem Äther *Alaninester*; Triazoäthylalkohol $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ gibt mit **Zinnchlorür und Salzsäure** *Aminoäthylalkohol* $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$[6]).

Aliphatische Diazoverbindungen werden durch vorsichtige Reduktion ebenfalls zu Hydrazinderivaten reduziert.

Gibt man 50 g Diazoessigester zu einer Lösung von 350 g **Ferrosulfat** in 300 g Wasser, die mit 600 g Natronlauge (1 : 14) versetzt ist, und digeriert 20 Minuten unter gelindem Erwärmen bis auf 40°, so erhält man nach der Filtration eine Lösung der zersetzlichen sog. *Hydraziessigsäure*, die durch Säuren sofort in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt.



Die Reduktion gelingt weniger gut mit **Zinkstaub und Alkali**[7]), doch läßt sich dabei leicht (mit 40% Ausbeute) die *Hydrazinoessig*säure isolieren, die fast quantitativ entsteht, wenn man Diazoessigester in alkalischer Lösung mit **Natriumamalgam** behandelt[8]):

$$N : N : CH \cdot COOR + 4\,H = NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOR$$

Durch energischere Reduktion des Diazoessigesters mit **Zinkstaub** und Eisessig zerfällt er in Ammoniak und *Glykokollester*[9]). In ähnlicher Weise wird

[1]) E. Fischer, A. *190*, 77 (1877). [2]) Hantzsch, B. *30*, 339 (1897).
[3]) Dimroth und Pfister, B. *43*, 2759 (1910).
[4]) Dimroth, B. *40*, 2377 (1907).
[5]) Curtius, J. pr. *52*, 217 (1895); *61*, 421 (1900).
[6]) Forster und Fierz, Soc. *93*, 1859, 1865 (1908).
[7]) Curtius und Jay, B. *27*, 775 (1894).
[8]) Darapsky und Prabhakar, B. *45*, 1654, 2622 (1912).
[9]) Curtius, J. pr. *38*, 440 (1888); *39*, 31, 128 (1889); B. *27*, 775 (1894).

Diazoessigester durch Einwirkung von **schwefligsauren Alkalien** und nachfolgende Behandlung mit verdünnten Säuren zu Hydrazin und Glyoxylsäure umgewandelt und genau ebenso die analoge Diazomethandisulfosäure $N_2:C:(SO_3K)_2$ zu Hydrazin und den Zersetzungsprodukten der primär entstandenen Methanaldisulfosäure[1]).

Diazomethan geht durch Natriumamalgam in *Methylhydrazin* über[2]) und die aliphatischen Azotate, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot ONa$ werden durch **Aluminiumspäne und Natronlauge** ebenfalls in Hydrazine, also z. B. in *Benzylhydrazin*, umgewandelt[3]).

Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von **Ammoniak** führt die Diazoverbindungen in *Hydrazone* über, Diazocampher liefert stereoisomere *Campherhydrazone*[4]), Diazoacetophenon *Phenylglyoxalhydrazon*[5]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH_2$$

und Diazoessigester geht in *syn-Glyoxylsäureester-hydrazon* über, das sich beim Stehen in die *anti*-Verbindung umlagert[6]):

$$COOR \cdot CH:N:N + H_2 = COOR \cdot CH:N \cdot NH_2.$$

Bei katalytischer Reduktion durch **Wasserstoff** und kolloidales **Palladium** findet meist Spaltung statt. Diphenyl- und Diphenylendiazomethan lieferte *Diphenylmethan* bezw. *Fluoren*, Diazoessigester *Essigester*, Diazomalonester dagegen *Mesoxalesterhydrazon*

$$(C_6H_5)_2C:N:N + H_2 = (C_6H_5)_2 \cdot CH_2 + N_2$$

$$(COOR)_2C:N:N + H_2 = (COOR)_2C:N \cdot NH_2$$

Durch **Aluminiumamalgam** in ätherischer Lösung, also ebenfalls in neutralem Medium, tritt bei den meisten Diazoverbindungen Spaltung ein, so daß z. B. Diphenyldiazomethan neben Ammoniak *Diphenylmethylamin* $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$ ergibt[7]).

3. Spaltung der Azo- und Hydrazokörper in Amine.

Durch Reduktionsmittel lassen sich Azokörper an der Stelle der doppelten Bindung spalten, so daß die Komponenten in Form von primären Aminen erhalten werden, eine bequeme Methode zur Gewinnung vieler Amine und Diamine.

Kocht man Azofarbstoffe mit **Zinkstaub und Wasser,** was oft vorteilhafter ist als die Verwendung von Salzsäure, so findet leicht Spaltung statt. Chrysoidin $C_6H_5N:N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ gibt so *Anilin* und *Triamidobenzol*[8]).

Sehr viel verwandt wird **Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.** Für kleine Mengen benutzt man auf ein Gramm des Farbstoffs 2 g Zinnchlorür oder bequemer 6 ccm einer Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm konzentrierter Salzsäure. In vielen Fällen scheidet sich dann nach dem Versetzen der siedend

---

[1]) v. Pechmann, B. *28*, 1847, 2380 (1895).
[2]) v. Pechmann, B. *28*, 859 (1895). [3]) Thiele, A. *376*, 239 (1910).
[4]) Forster und Zimmerli, Soc. *97*, 2156 (1910).
[5]) L. Wolff, A. *394*, 59 (1912).
[6]) Staudinger, Hammet und Siegwart, H. c. A. *4*, 228 (1921).
[7]) Staudinger, Gaule und Siegwart, H. c. A. *4*, 212 (1921).
[8]) W. v. Miller, B. *13*, 268 (1880).

heißen Farbstofflösung mit dem Zinnchlorür der eine schwerer lösliche Teil, z. B. Amino-naphtolsulfosäure, direkt ab, oder es entstehen schwer lösliche salzsaure oder Zinndoppelsalze[1]). Als Beispiel einer Reduktion in etwas größerem Maßstabe sei die des Ponceau 2 G = Benzolazo-naphtoldisulfosäure-R $C_6H_5N:N\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ und des Orange II = Sulfanilsäure-azo-β-naphtol $SO_3H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ angeführt.

Spaltung von Azokörpern durch Reduktion. Man löst 40 g Ponceau 2 G in 300 ccm Wasser heiß auf, vermischt die noch lauwarme Lösung mit 45 g Zinnsalz in 50 ccm konzentrierter Salzsäure, wonach bald völlige Entfärbung eintritt. Dann filtriert man und versetzt mit 300 ccm gesättigter Kochsalzlösung, wobei ein dicker Krystallbrei des sauren Natriumsalzes der *Amino-naphtol-disulfosäure* entsteht, der rasch abgesogen und mit Alkohol von 50% und dann von 95% ausgewaschen wird[2]).

100 g Orange II werden in einem Liter siedenden Wassers gelöst, wozu man eine warme Lösung von 130 g Zinn in 750 ccm technischer Salzsäure gibt. Nach Entfärbung wird rasch filtriert, wonach beim Abkühlen die Lösung zu einem Brei von salzsaurem *a-Amino-β-naphtol* erstarrt[3]).

Auch **Zinn und** gesättigte **alkoholische Salzsäure** können mit Vorteil zur Spaltung benutzt werden. So wird das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol bequem, wenn auch nicht mit allzu hoher Ausbeute, in das *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol* umgewandelt[4]). Die gleiche Reduktion kann auch durch Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür oder mittels **Eisenfeile und Essigsäure** bewirkt werden[5]).

Um *p-Phenylendiamin* aus Amidoazobenzol durch Reduktion zu gewinnen, muß man es am besten in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür ohne Salzsäurezusatz behandeln. Das salzsaure Salz des Diamins scheidet sich quantitativ aus der Lösung ab, in der Mutterlauge bleibt das Anilin als leicht lösliche Zinnverbindung[6]).

Bei solchen Reduktionen ohne Zugabe von Salzsäure treten zuweilen Semidinumlagerungen ein, die auf die intermediär sich bildenden Hydrazoverbindungen zurückzuführen sind[7]).

Auf **elektrolytischem Wege** gelingt die Spaltung des Aminoazobenzols ebenfalls sehr gut, wenn man der Kathodenflüssigkeit eine geringe Menge elektrolytisch gefällten pulverförmigen Zinns zufügt und eine Zinn- oder indifferente Kathode anwendet. Die Reduktion wird geradeso ausgeführt wie die der Nitrokörper zu den Aminen (vgl. Red. Gr. XVII, 5). Nach der Reduktion fällt man durch gasförmige Salzsäure das Diamin als Chlorhydrat aus, während Anilinsalz in Lösung bleibt[8]). p-Oxy-azobenzol wird elektrolytisch an Platinkathoden in alkoholisch-salzsaurer Lösung zu *p-Aminophenol* und Anilin reduziert[9]).

Auch eine Lösung von **Alkalipolysulfid** kann oft mit Vorteil zur reduktiven Spaltung vieler Azofarbstoffe benutzt werden, besonders der Azofarbstoff-sulfosäuren. So läßt sich z. B. *p-Amino-diphenylamin* in einer Ausbeute von 90% aus Orange IV (Diphenylamin-azobenzol-p-sulfosäure) erhalten.

[1]) O. N. Witt, B. *21*, 3471 (1888). [2]) Witt, B. *21*, 3479 (1888).
[3]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 980 (1892).
[4]) Michaelis und Bressel, A. *407*, 275 (1914).
[5]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 153861 (1903).
[6]) Witt, D. R. P. 80328 (1895).
[7]) Witt und v. Helmolt, B. *27*, 2351 (1894).
[8]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 121835 (1901).
[9]) Puxeddu, G. *48*, II, 25 (1908).

Zweckmäßig kuppelt man diazotierte Sulfanilsäure mit der Base, von der man das entsprechende Diamin zu erhalten wünscht[1]).

Viel bequemer als die Zinnsalzreduktion ist die mit Hilfe von **Natriumhydrosulfit**[2]), das als festes Salz (80—90%ig) durch die Badische Anilin- und Sodafabrik in den Handel kommt. Bei diesem Verfahren lassen sich leicht viele Komponenten, die aus den Azokörpern entstehen, erhalten. Ist der Azokörper in Wasser unlöslich, so reduziert man in alkoholischer Lösung und zwar in neutraler oder schwach alkalischer Lösung.

Über die Eigenschaften und Wirksamkeit dieses Reduktionsmittels vgl. Red. Gr. VI, 8 (S. 219).

Man löst z. B. Benzolazo-β-naphtol in siedendem Alkohol und gibt wäßrige Hydrosulfitlösung zu, bis Entfärbung eintritt, danach treibt man im Dampfstrom das *Anilin* und den Alkohol über, im Kolben bleibt krystallinisches *Amino-β-naphtol* zurück. Da die Lösung durch die Bildung des Bisulfits allmählich schwach sauer wird, so fällt das Amin aus. Oxyazobenzol löst man in verdünnter überschüssiger Natronlauge und gibt zur siedenden Lösung Hydrosulfit bis zur Entfärbung. *Anilin* wird abgeblasen, der filtrierte Kolbenrückstand liefert beim Abkühlen weißkrystallinisches *p-Aminophenol*. Orange II liefert *Aminonaphtol* und *Sulfanilsäure*, wobei zuerst das erstere ausfällt, die letztere dann auf Zusatz von Salzsäure.

Krystallponceau liefert *α-Naphtylamin* neben *1-Amino-2-naphtol-6,8-disulfosäure*, Bordeaux S *Naphtionsäure* neben 1-Amino-2-naphtol-3,6-disulfosäure usw.

Auf diesem Prinzip der Spaltung beruht auch das Verfahren des Ätzens von Farbstoffen auf die Faser, wozu Hydrosulfit oder solche Substanzen, die es zu bilden fähig sind, verwendet werden, ferner Formaldehydsulfoxylate, z. B. $OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na$ u. a., die unter den Namen **Rongalit C, Hydrosulfit NF, Hyraldit A** in den Handel kommen.

Mitunter findet durch Hydrosulfit nur Reduktion zu *Hydrazoverbindungen* statt. Azobenzol liefert in alkoholischer Lösung quantitativ *Hydrazobenzol*, ebenso der Äthyläther des p-Oxyazobenzols, der aber zum Teil gespalten wird in *Anilin* und *Phenetidin* $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

p- und m-Nitroazokörper werden unter Reduktion zu Aminoverbindungen normal gespalten, bei o-Nitroverbindungen tritt Komplikation ein[3]).

An Stelle von Hydrosulfit kann zur Spaltung von Azofarbstoffen auch rauchende **Jodwasserstoffsäure** benutzt werden, zuweilen in alkoholischer Lösung, z. B. bei Methylorange und Diphenylaminorange, wobei im letzteren Falle *p-Aminodiphenylamin* und *Sulfanilsäure* entsteht[4]).

Ähnlich wie durch Hydrosulfit kann die Reduktion und Spaltung auch durch **Titantrichlorid** bewirkt werden, das schon nach wenigen Sekunden den Azofarbstoff entfärbt[5]).

Glatt läßt sich die Reduktion auch durch **Phenylhydrazin** bewirken. Erhitzt man äquivalente Mengen von Aminoazobenzol oder Oxyazobenzol und Phenylhydrazin nach der Verdünnung durch ein gleiches Volumen Xylol, so findet nach der Gleichung

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2C_6H_5 + 2\,C_6H_6 + 2\,N_2$$

[1]) Cobenzl, Ch. Z. *37*, 299 (1913); *39*, 859 (1915); C. *1913*, I, 1586, *1916*, I, 1069.
[2]) Grandmougin, J. pr. *76*, 124ff. (1907).
[3]) Grandmougin, J. pr. *76*, 124—135 (1907).
[4]) R. Meyer, B. *53*, 1265 (1920). [5]) Knecht, B. *36*, 168 (1903).

die Zerlegung sehr leicht statt, und das *Diamin* scheidet sich beim Abkühlen als schwer löslich aus dem Xylol krystallinisch aus. Das gleiche Reduktionsmittel reduziert übrigens auch, wie zu erwarten, Hydrazobenzol zu Anilin[1]).

Erwähnt sei noch, daß auch durch Erhitzen mit fein verteiltem **Eisen und Natronlauge** (von 50° Bé.) Spaltung von Azofarbstoffen eintritt, was man zur Darstellung von z. B. *p-Phenylendiamin* aus Amidoazobenzol benutzen kann[2]).

4. Reduktion und Spaltung von Aldazinen, Ketazinen, Formazyl- und Tetrazolverbindungen.

Die partielle Reduktion des Benzaldazins $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ in alkalischer Lösung zu Benzalbenzylhydrazin ist bereits in Red. Gr. XIV, 1 erörtert. In saurer Lösung tritt jedoch eine ganz andere Reaktion ein, hier erfolgt durch **Zinkstaub und Eisessig** die Spaltung nach folgendem Schema

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + 3\,H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH + NH_3,$$

man erhält neben Ammoniak *Dibenzylamin*.

Zu diesem Zweck verreibt man, vom Benzaldazin ausgehend, 30 g dieser Verbindung mit 90 g Zinkstaub innig und trägt dies in Portionen von 20 g alle halbe Stunde in 500 ccm siedenden Alkohol, wonach man jedesmal 40 ccm einer Mischung von 90 ccm Eisessig und 150 ccm Alkohol hinzufügt. Danach wird noch 1 Stunde erwärmt, schließlich mit Natronlauge versetzt bis zur Wiederauflösung allen Zinks und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Salzsäure neutralisierte Destillat wird ausgeäthert, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der salzsaures *Dibenzylamin* aufnimmt[3]). Die homologen Benzaldazine werden in ähnlicher Weise reduziert und ergeben substituierte Dibenzylamine in sehr guter Ausbeute.

In ähnlicher Weise werden Aldazine und Ketazine durch katalytische Reduktion mittels **Wasserstoff** und **Nickel** oberhalb 140° reduziert, nur daß dabei auch primäre Amine auftreten, die besonders bei den Ketazinen gebildet werden. So liefert z. B. Diisoamylidenazin bei 180° vorwiegend *Isoamylamin*, bei 210—230° besonders *Diisoamylamin*, Diäthylketazin bei 160 bis 170° vorwiegend *3-Aminopentan*[4]).

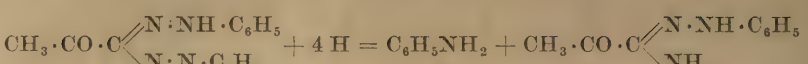
Formazylverbindungen werden gemäß ihrer Natur als fettaromatische Azoverbindungen durch Reduktionsmittel zu Hydrazinderivaten reduziert. Gleichzeitig erleiden sie die normale Hydrazonspaltung als Phenylhydrazone; daher entsteht bei der Reduktion z. B. von Formazylwasserstoff mit **Zinkstaub und Schwefelsäure** neben *Phenylhydrazin* auch *Formylphenylhydrazid*:

$$HC\!\!<\!\!\begin{matrix} N \cdot NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O + H_2 = CHO\!\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

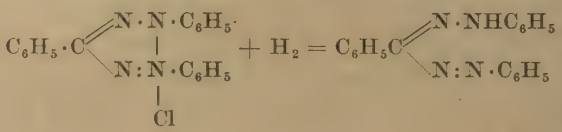
Analog verhalten sich andere Formazylderivate[5]).

Andere Reduktionsmittel können auch in anderer Richtung spalten, **Schwefelammonium** ruft z. B. die gewöhnliche Azospaltung hervor[6]):

[1]) Walther, J. pr. *52*, 141 (1895); Puxeddu, G. *46*, I, 211 (1916).
[2]) Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496 (1903).
[3]) Curtius und Franzen, B. *34*, 557 (1901).
[4]) Mailhe, C. r. *170*, 1120, 1265 (1920); *172*, 692 (1921).
[5]) v. Pechmann und Runge, B. *27*, 1693 (1894).
[6]) Bamberger und de Gruyter, B. *26*, 2784 (1893); B. und Witter, B. *26*, 2789 (1893); B. und Kuhlemann, B. *26*, 2981 (1893).



Die durch Oxydation von Formazylverbindungen entstehenden Tetrazoliumsalze, bei deren Bildung Verkettung zweier Stickstoffatome eintritt, werden durch milde alkalische Reduktionsmittel, besonders glatt durch **Schwefelammonium** wieder zu denselben Formazylverbindungen reduziert[1])



XXII. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

Behandelt man Diazoniumsalze mit **Alkohol,** so entstehen in manchen Fällen Kohlenwasserstoffe, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird[2]):

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O.$$

Daneben bilden sich aber oft in beträchtlicher Menge Phenoläther

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot OC_2H_5 + N_2 + HCl.$$

Eingehendere Untersuchungen haben gezeigt, daß die normale Umsetzung die letztere ist, daß aber die erstere in den Vordergrund tritt mit der Zunahme des Molekulargewichts des reagierenden Alkohols und mit der zunehmenden Zahl der eingeführten negativen Gruppen oder Halogenatome. Benzoldiazoniumchlorid gibt mit Methylalkohol nur *Anisol*, mit Äthylalkohol neben viel *Phenetol* etwas *Benzol*. Brom- oder Chlordiazoniumchloride geben mit Methylalkohol wenig *Halogenbenzol* neben viel *Halogenanisol*, mit Äthylalkohol nur *Halogenbenzol*. Hierbei sind die Diazoniumsalze im festen Zustande, wie sie am bequemsten durch Diazotieren in Eisessig mit Amylnitrit und Aus fällen durch Äther zu erhalten sind, verwandt worden[3]). Tribrombenzoldiazoniumsalze liefern schon in verdünnter wäßrig alkoholischer Lösung glatt *Tribrombenzol*, Aldehyd und Stickstoff[4]). Mit der Zunahme des Molekulargewichts des Alkohols nimmt die Bildung von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten ganz besonders zu. Diazoniumchlorid und Benzylalkohol liefern *Benzol* und Benzaldehyd neben sehr wenig Benzylphenyläther[5]).

Für nitrierte Diazoniumsalze ist die Reduktion mittels Alkohol geradezu die gegebene und vollzieht sich recht glatt. Man löst z. B. Nitrometaxylidin $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(3)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{NH_2} \cdot \overset{(5)}{NO_2}$ in absolutem Alkohol, setzt 2 Mol. Schwefelsäure und zu der kalten Lösung die doppelte der zur Diazotierung nötigen Menge Äthylnitrit hinzu. Man erhitzt dann zum Sieden und destilliert das *Nitroxylol* im Dampfstrom ab[6]). Auch für hochmolekulare Amine, wie z. B. das Leukanilin $CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ ist die Methode gut brauchbar. Man diazotiert dies

[1]) v. Pechmann und Runge, B. *27*, 2923 (1894).
[2]) Grieß, A. *137*, 69 (1866). [3]) Hantzsch u. Jochem, E. *34*, 3337 (1901).
[4]) Hantzsch, B. *35*, 1000 (1902).
[5]) Hantzsch und Vock, B. *36*, 2061 (1903).
[6]) Wroblewsky, A. *207*, 91 (1881).

in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrit und trägt diese Lösung in siedenden Alkohol ein, wobei *Triphenylmethan* $CH(C_6H_5)_3$ entsteht[1]).

Gewisse nitrierte Amine, wie z. B. das Dinitrotoluidin der Formel $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{C}H_3 \cdot \overset{(3)}{N}O_2 \cdot \overset{(4)}{N}H_2 \cdot \overset{(5)}{N}O_2$, müssen in stark salpetersaurer Lösung durch Salpetrigsäuregas diazotiert und dann durch siedenden Alkohol reduziert werden[2]).

Der Ersatz der Diazogruppe kann katalytisch oft wesentlich gefördert werden durch Zusatz von etwas **Kupferbronze** oder von **Kupfersalzen.** p-Nitranilin-arsinsäure geht, diazotiert und mit Alkohol und Kupferbronze behandelt, in *m-Nitrophenyl-arsinsäure* über[3]). Unter Umständen muß das Diazoniumsalz sogar mit Amylalkohol und Kupfer erhitzt werden[4]). Durch Zusatz einer geringen Menge eines Kupfersalzes, wie Kupfersulfat, zu der alkoholischen Lösung des Diazosalzes des Amino-ditolyl-sulfons vollzieht sich der Übergang zu *Ditolyl-sulfon* recht glatt. Ebenso geht die Diazoverbindung der p-Toluidin-m-sulfcsäure gut in *Toluol-m-sulfosäure* über[5])

Auch durch **Kaliumcuprocyanid** kann ebenfalls der Ersatz der Diazogruppe bewirkt werden. 2-Methyl-anthrachinonyl-1-diazoniumsulfat wird dadurch zu *2-Methyl-anthrachinon* reduziert[6]), während in anderen Fällen in normaler Weise das Cyanid entsteht[7]).

Die Reduktion kann auch durch **Stannosalze** in saurer wie in alkalischer Lösung bewirkt werden.

Behandelt man die bis zum Gefrieren abgekühlte saure Lösung eines diazotierten Anilins mit überschüssigem **Zinnchlorür** (ca. 3 Mol.), so findet Gasentwicklung statt, die beim Erwärmen sich noch steigert. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich ab und wird durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Isobutylaminotoluol liefert so 60% vom angewandten Amin an *m-Isobutyltoluol*, während nach der Alkoholmethode nur sehr geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs entstehen[8]).

Noch bequemer fast ist die Reduktion in alkalischer Lösung. Man löst die nicht zu verdünnte Diazoniumsalzlösung in überschüssiger mit Eis gekühlter Natronlauge und fügt unter weiterer Kühlung eine **alkalische Stannitlösung** hinzu, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung der Kohlenwasserstoff bzw. dessen Derivat in sehr guter Ausbeute abscheidet[9]). Als Nebenprodukte treten in kleinen Mengen auf Azobenzol und Phenylhydrazin. Die Reaktion verläuft so, daß gebildetes Phenylhydrazin durch noch vorhandenes Natriumdiazotat (oder vielmehr das Diazoniumhydrat) oxydiert wird:

$$C_6H_5 \cdot N_2H_3 + C_6H_5 \cdot N_2OH = 2\,C_6H_6 + 2\,N_2 + H_2O$$

[1]) E. und O. Fischer, B. *9*, 899 (1876). [2]) Staedel, A. *217*, 190 (1883).
[3]) Bertheim und Benda, B. *44*, 3299 (1911).
[4]) Stoermer und Prigge, A. *409*, 34 (1915).
[5]) O. N. Witt und Herményi, B. *46*, 306 (1913).
[6]) Terres, B. *46*, 1646 (1913). [7]) Ullmann u. Schalk, A. *388*, 203 (1912).
[8]) Merz u. Effront, B. *17*, 2329 (1884). [9]) Friedländer, B. *22*, 587 (1889).

Nur normale Diazoverbindungen werden durch das Stannit reduziert, nicht dagegen die Antidiazotatlösungen, die völlig intakt bleiben[1]).

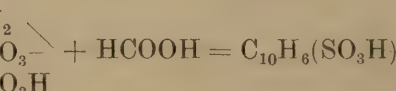
In ähnlicher Weise wirkt freies **Hydrazin** und **Hydroxylamin** auf eine alkalische Normaldiazotatlösung ein, wobei schon unter 0° *Benzol* als Hauptprodukt entsteht[2]).

Auch **arsenige Säure** vermag alkalische Diazotatlösungen, wenn auch nur mit geringerer Ausbeute (30% des angewandten Anilins) zum Kohlenwasserstoff zu reduzieren[3]). Nach späteren Angaben soll die Reduktion

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ONa + Na_3AsO_3 + H_2O = C_6H_6 + Na_3AsO_4 + H_2O$$

indessen quantitativ verlaufen[4]). Es reagieren nur die normalen Diazotate, Isodiazotatlösungen verhalten sich ganz indifferent. p-Nitrobenzoldiazoniumsalz gibt wohl aus diesem Grunde nur geringe Ausbeute an *Nitrobenzol*. Man erhält dabei hauptsächlich Arylarsinsäuren[5]).

Behandelt man Diazonaphtalin-disulfosäure mit 50%iger **Ameisensäure** und **Kupferdrehspänen,** so wird ebenfalls die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt[6]).



Diazotierte Anthranilsäure liefert sowohl in saurer wie ammoniakalischer Lösung mit **Kupferwasserstoff** *Benzoësäure*[7]).

Der Kupferwasserstoff kann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Seine Wertbestimmung kann wenigstens annähernd so erfolgen, daß man einen bestimmten Teil des ätherfeuchten Materials im Wasser einige Zeit kocht und die Kupfermenge zur Wägung bringt. Das Arbeiten mit der ätherfeuchten Substanz ist ungefährlich, die trockne Substanz dagegen kann explosionsartige Zersetzung erleiden[8]).

Die Überführung des Nitrodiamino-m-Xylols in das zugehörige *Nitroxylol*

gelingt vorteilhaft ebenfalls durch Behandeln der Doppeldiazoverbindung mit Kupferwasserstoff[9]). Die das letztere Reduktionsmittel aus Kupfersalzen erzeugende **unterphosphorige Säure** kann selbst zum gleichen Zwecke verwandt werden.

Reduktion einer Diazoverbindung durch unterphosphorige Säure. Man versetzt das diazotierte Amin in salzsaurer Lösung mit käuflicher unterphosphoriger Säure (spez. Gew. 1,15), indem man 5 ccm davon auf 1 g Amin anwendet, und läßt bei 0° einige Tage stehen. Anilin gibt neben *Benzol* auch Diphenyl, p-Toluidin 67% *Toluol*, Benzidin 60% *Diphenyl*[10]).

---

[1]) Eibner, B. *36*, 813 (1903); Hantzsch und Vock, B. *36*, 2065 (1903).
[2]) Hantzsch und Vock, B. *36*, 2067 (1903).
[3]) Königs, B. *23*, 2672 (1890) Anm.
[4]) Gutmann, B. *45*, 821 (1912). [5]) Bart, D. R. P. 250264 (1912).
[6]) Tobias, B. *23*, 1631 (1890).
[7]) Vorländer und Meyer, A. *320*, 122 (1902).
[8]) Wohl und Mylo, B. *45*, 328 (1912).
[9]) v. Pechmann und Nold, B. *31*, 560 Anm. (1898).
[10]) Mai, B. *35*, 162 (1902).

In derselben Weise gelingt es Aminophenyl-arsinsäure in *Phenyl-arsinsäure* überzuführen. Andere Reduktionsmittel versagen[1]). Ebenso läßt sich diazotierte o-Amino-zimtsäure in *Zimtsäure* umwandeln[2]).

Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff tritt auch zuweilen ohne Anwendung von Reduktionsmitteln ein, besonders beim Erhitzen der Diazoniumsalze mit verdünnter Schwefelsäure. Erhitzt man m-Bromtoluoldiazoniumsulfat, so entsteht statt Bromkresol *m-Bromtoluol*[3]). Ebenso erhält man aus der Diazoverbindung des Dibromphenetidins $C_6H_2(\overset{(1)}{O}C_2H_5)\overset{(2)}{N}H_2 \cdot \overset{(3)}{Br} \cdot \overset{(5)}{Br}$ nicht das zugehörige Phenol, sondern *Dibromphenetol*[4]). Dibrombenzoldiazoniumsulfat $C_6H_3 \cdot \overset{(2)}{Br} \cdot \overset{(6)}{Br} \cdot (\overset{(1)}{N_2}SO_4H)$ gibt beim Erhitzen mit Wasser *m-Dibrombenzol*, nur durch Erhitzen mit Schwefelsäure vom Siedepunkte 150° entsteht das Dibromphenol[5]).

Offenbar oxydiert der frei werdende Sauerstoff einen andern Teil der betreffenden Verbindungen. Übrigens findet diese Reduktion nicht bloß bei halogenierten Aminen, sondern auch bei andern statt. Die Diazoverbindung des Amidooxy-aposafranons liefert beim Aufkochen nur *Oxyaposafranon*, während die Dioxyverbindung nur durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 230—250° unter Druck entsteht[6]), und diazotiertes Amidofluoran wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *Fluoran* übergeführt, ebenso wie die Diazoverbindung des Isodiaminofluorans[7]).

XXIII. Reduzierende Spaltung von Peroxyden.

Alkyl- oder Acylperoxyde können leicht durch Reduktionsmittel in die zugehörigen Hydroxylverbindungen übergeführt werden.

Diäthyl-peroxyd geht durch **Zinkstaub und Eisessig-Schwefelsäure** leicht in *Äthylalkohol* über[8]):

$$C_2H_5O \cdot OC_2H_5 + H_2 = 2\,C_2H_5 \cdot OH$$

Dieselbe Umwandlung gelingt leicht auch durch **Wasserstoff und Platinmohr.** Benzoperoxyd liefert quantitativ *Benzoësäure*[9]).

XXIV. Reduktion von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.

1. Reduktion von Sulfosäuren (Selenosäuren) zu Sulfinsäuren (Seleninsäuren), Mercaptanen (Selenophenolen) und Kohlenwasserstoffen. (S. 360.)

2. Reduktion von Sulfinsäuren (und Sulfensäuren) zu Disulfiden und Mercaptanen. (S. 363.)

[1]) Bertheim, B. *41*, 1855 (1908); Bertheim und Benda, B. *44*, 3298 (1911).
[2]) Stoermer und Heymann, B. *45*, 3099 (1912).
[3]) Wroblewsky, A. *168*, 158 (1873).
[4]) Möhlau und Oehmichen, J. pr. *24*, 482 (1881).
[5]) Heinichen, A. *253*, 280 (1889).
[6]) O. Fischer und Hepp, B. *29*, 369 (1896).
[7]) R. Meyer und Friedland, B. *32*, 2109 (1899).
[8]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 3390 (1901).
[9]) Willstätter und Hauenstein, B. *42*, 1839 (1909).

3. Reduktion von Sulfonen und Sulfoxyden zu Sulfiden. (S. 364.)
4. Reduktion von Disulfiden (Diseleniden, Ditelluriden) zu Mercaptanen (Selenophenolen, Tellurophenolen). (S. 365.)
5. Reduktion von Rhodanverbindungen. (S. 366.)
6. Ersatz von Schwefel durch Wasserstoff. $CS \cdot NH_2 \rightarrow CH_2 \cdot NH_2$. (S. 367.)

1. Reduktion von Sulfosäuren (Selenosäuren) zu Sulfinsäuren (Seleninsäuren), Mercaptanen (Selenophenolen) und Kohlenwasserstoffen.

Die für die Farbstofftechnik als Ätzmittel wichtigen *Formaldehydsulfoxylate* und *Aldehyd-hydrosulfite* erhält man aus den Formaldehyd-bisulfiten durch Einwirkung von **Zinkstaub und Essigsäure** oder schwefliger Säure[1])

Sulfonsäuren lassen sich leicht zu Sulfinsäuren reduzieren, wenn man sie in Form ihrer Sulfochloride mit einer konzentrierten Lösung von **Natriumsulfit** unter Zusatz von etwas Natronlauge behandelt, ev. am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion darf dabei nicht sauer werden. Auch **arsenigsaures Natrium** wirkt ebenso. m-Nitrobenzol-sulfochlorid z. B. geht nach der Gleichung

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2\,NaOH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$$

in *m-Nitrobenzol-sulfinsäure* über[2]). Anthracensulfochlorid liefert *Anthracensulfinsäure*[3]). Toluolsulfochlorid geht nach

$$C_7H_7 \cdot SO_2Cl + Na_3AsO_3 + 2\,NaOH = C_7H_7 \cdot SO_2Na + Na_3AsO_4 + NaCl + H_2O$$

in *toluolsulfinsaures Natrium* über[2]).

Die Nitrosulfochloride lassen sich auch durch die berechnete Menge **Zinnchlorür und Salzsäure** in absolut alkoholischer Lösung in *Nitrobenzolsulfinsäuren* verwandeln (Ausbeute bis zu 90%), während die Aminoverbindungen auch durch Zinkstaub reduziert werden können[4]).

Bequem ist oft die Reduktion der Sulfochloride durch **Zinkstaub.** Man trägt das Chlorid in einen gelinde erwärmten Brei von Zinkstaub (zwei- bis dreifache theoretische Menge) und Alkohol ein, behandelt dann das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Sodalösung, filtriert vom Ungelösten, dampft das Filtrat ein und entzieht das *sulfinsaure Salz* durch siedenden Alkohol. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt man die Säure durch Salzsäure[5]).

Auch in ätherischer Lösung kann die Reaktion bequem vorgenommen werden. Man erhitzt das Chlorid in der fünffachen Menge Äther mit einigen Kubikzentimetern Wasser und der dem Chlorid gleichen Menge Zinkstaub 1—2 Stunden am Rückflußkühler, filtriert das ausgeschiedene Zinksalz ab,

---

[1]) Badische Anilin und Sodafabrik, D. R. P. 165807 (1905); v. Heyden, D. R. P. 199618 (1908).

[2]) Blomstrand, B. *3*, 965 (1870); Limpricht, B. *25*, 75, 3477 (1892); Gutmann, B. *42*, 480 (1909).

[3]) Heffter, B. *28*, 2263 (1895). [4]) Claasz, A. *380*, 312 (1911).

[5]) Otto und Schiller, B. *9*, 1584 (1876); Otto, Rössing, Tröger, J. pr. *47*, 95 (1893); vgl. auch Autenrieth, A. *259*, 364 (1890).

wäscht es mit Wasser und zerlegt es wie oben durch Soda[1]). Auch kann man dem Produkt der Reaktion zwischen Sulfochlorid und Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser das sulfinsaure Zink durch siedendes Wasser entziehen und es durch Umkrystallisieren aus Weingeist reinigen[2]).

Von anderen Reduktionsmitteln kann **Natriumamalgam** verwendet werden, das die Sulfochloride in ätherischer Lösung reduziert. Die über dem Quecksilber ausgeschiedene dicke Kruste wird in Wasser gelöst und die Sulfinsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Sulfosäure des Diphenyls läßt sich z. B. so in die Sulfinsäure überführen. Daneben nach der Gleichung

$$C_{12}H_9 \cdot SO_2Cl + H_2 = C_{12}H_{10} + SO_2 + HCl$$

entstandenes Diphenyl bleibt im Äther gelöst[3]). Auch krystallisiertes **Schwefelnatrium** $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ ist verwendbar[4]).

Erhitzt man das Benzolsulfochlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Zusatz von etwas Quecksilberchlorid mit metallischem **Calcium,** so erhält man ebenfalls *Benzolsulfinsäure*, in saurer Lösung entsteht *Thiophenol*[5]).

Auf **elektrolytischem Wege** lassen sich Sulfochloride an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung zuerst in Sulfinsäuren und dann in Mercaptane verwandeln. Nitrobenzolsulfochloride geben so zuletzt *Aminophenyl-mercaptane*[6]).

Die Reduktion von Benzolselenosäure $C_6H_5 \cdot SeO_3H$ zu *Benzolseninsäure* $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ gelingt in wässriger Lösung durch Kochen mit konz. **Salzsäure** in Kohlensäureatmosphäre. Die weitere Reduktion von Seninsäuren zu *Selenophenolen* gelingt leicht durch **Zink und Salzsäure,** ferner durch **Schwefelwasserstoff, schweflige Säure**[7]).

Zur Gewinnung von Mercaptanen verwendet man ebenfalls zweckmäßig das Sulfochlorid, das durch **Zinkstaub und Schwefelsäure** oder **konz. Salzsäure** sehr glatt reduziert wird.

Darstellung eines Thiophenols aus dem Sulfochlorid. Man gibt 100 g Chlorid zu einem Gemisch von 400 g Schwefelsäure, 1200 g Wasser und 200 g Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0°, läßt einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden und treibt das *Thiophenol* mit Dampf über. 80—85% Ausbeute[8]).

Auch **Zinkstaub und Alkohol** ist mit Vorteil verwendbar für die Gewinnung von Mercaptanen aus Phenolsulfochloriden[9]).

Während die Arylsulfosäuren und ihre Ester nicht durch Jodwasserstoff angegriffen werden, gelingt dies leicht bei den zugehörigen Arylsulfamiden und deren Derivaten, wenn rauchende **Jodwasserstoffsäure** (1,96) **und Jodphosphonium** angewendet werden. p-Toluol-sulfamid liefert so das leicht krystallisierende *p-Tolylmercaptan* (85% Ausbeute), p-Toluolsulfo-d-phenyl-

---

[1]) Ullmann und Pasdermadjian, B. *34*, 1151 Anm. (1901).
[2]) Pauly, B. *10*, 942 (1877).
[3]) Gabriel und Deutsch, B. *13*, 388 (1880).
[4]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 124019 (1910).
[5]) Beckmann, B. *38*, 904 (1905).
[6]) Fichter und Bernoulli, B. *42*, 4308 (1909); Fichter und Thamm, B. *43*, 3032 (1910).
[7]) Stoecker und Krafft, B. *39*, 2197 (1906); Doughty, Am. *41*, 326 (1909).
[8]) Bourgeois, B. *28*, 2319 (1895).
[9]) Zincke und Brune, B. *44*, 188 (1911); Zincke und Kempf, B. *44*, 419 (1911).

alanin ergibt neben dem Mercaptan fast quantitativ das durch gleichzeitige Spaltung gebildete *d-Phenylalanin*

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot COOH \rightarrow C_7H_7 \cdot SH + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH,$$

so daß man das Verfahren zur Abspaltung des stickstoffhaltigen Restes von der Sulfogruppe benutzen kann. Jodwasserstoffsäure allein führt die Sulfamide in *Disulfide* über[1]).

Auch **Zinn und Salzsäure** kann für die Gewinnung von Sulfhydraten verwandt werden; Diphenyldisulfochlorid ist so z. B. in *Diphenyl-disulfhydrat* verwandelt worden[2]), Nitrotolyl-sulfochlorid in *Aminotolylmercaptan*[3]).

Die Reduktion von Sulfonsäuren zu Kohlenwasserstoffen gelingt besonders in der Naphtalinreihe gut, und zwar durch Einwirkung 4%igen **Natriumamalgams.** Sehr leicht wird hier die Sulfogruppe in der α-Stellung durch Wasserstoff ersetzt, in β-Stellung nicht oder erst bei sehr langer Einwirkung, doch treten Nebenreaktionen ein. Naphtolsulfosäuren werden in saurer, Naphtylaminsulfosäuren in alkalischer Lösung, unter Einleiten von Kohlensäure oder zeitweisem Neutralisieren reduziert.

α-Naphtalinsulfosäure gibt in saurer Lösung sofort *Naphtalin* und schweflige Säure, die β-Säure wird nicht angegriffen. Die Naphtolsulfosäure $C_{10}H_6 \cdot \overset{(1)}{(OH)}\overset{(2)}{SO_3H}$ bleibt in saurer Lösung unverändert, die 1,4-Säure liefert glatt *Naphtol*, ebenso die 1,5- und 1,8-Säure, während 2,6- und 2,7-Säure beständig sind, 2,8-Säure dagegen wieder leicht zerfällt. Die Disulfosäure $C_{10}H_5$ (OH (1), SO_3H (2), SO_3H (4)) gibt die *1,2-Naphtol-sulfosäure*, die Trisulfosäure $C_{10}H_4$ (OH (1), SO_3H (2), SO_3H (4), SO_3H (7)) gibt *Naphtol-disulfosäure 1,2,7.*

Die Naphtionsäure $C_{10}H_6$ (NH_2 (1), SO_3H (4)), ebenso die 1,5- und 1,8-Säure liefern leicht und glatt *Naphtylamin*, während die 1,2-, 1,3- und 1,7-Säuren stabil sind. Die Disulfosäure der Formel $C_{10}H_5$ (NH_2 (2), SO_3H (4), SO_3H (8)) wird glatt zu *Naphtylamin* reduziert[4]). Durch **elektrolytische Reduktion** können solche Abspaltungen von Sulfogruppen ebenfalls herbeigeführt werden, so durch fortwährend neu elektrolytisch erzeugtes Natriumamalgam oder durch Elektrolyse an Quecksilber- oder amalgamierten Bleikathoden. 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure liefert *Naphtionsäure*, die 1,3,8-Disulfosäure *1-Naphtylamin-3-sulfosäure*[5]).

Auch **Aluminiumamalgam** vermag unter Umständen solche Abspaltungen der Sulfogruppe zu bewirken, so wird Sulfozimtsäure dadurch

[1]) E. Fischer, B. *48*, 93 (1915); E. Fischer und Lipschitz, B. *48*, 360 (1915).
[2]) Gabriel und Deutsch, B. *13*, 390 (1883). [3]) Hess, B. *14*, 489 (1884).
[4]) Friedländer und Lucht, B. *26*, 3028 (1893).
[5]) Bayer & Co., D. R. P. 248527 (1912), 255724 (1913).

in *Zimtsäure* übergeführt oder bei längerer Einwirkung in Hydrozimtsäure[1]).

Gewissen Mercaptalen können die schwefelhaltigen Gruppen durch Behandeln mit **Zinkstaub und Natronlauge** entzogen werden unter Ersatz durch Wasserstoff. Das Mercaptal des Benzoylacetaldehyds geht dadurch in Mercaptan und *Äthylphenylketon* über[2]).

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SR)_2 \rightarrow 2\ R \cdot SH + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

2. Reduktion von Sulfinsäuren (und Sulfensäuren) zu Disulfiden und Mercaptanen.

Erhitzt man Sulfinsäuren mit **Mercaptanen** im Rohr auf 110°, so entstehen glatt *Disulfide*

$$C_6H_5 \cdot SO_2H + 3\ C_6H_5 \cdot SH = 2\ C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 + 2\ H_2O;$$

wenn daher Sulfochloride mit wasserstoffliefernden Substanzen in der Hitze behandelt werden, so bilden sich auf Grund dieser Gleichung reichliche Mengen von *Disulfiden*, während bei niedriger Temperatur *Sulfhydrate* entstehen[3]).

Auch **Schwefelwasserstoff** reduziert die Sulfinsäuren in verdünnter alkoholischer Lösung zu *Disulfiden*[4]).

Sehr bequem lassen sich die Sulfinsäuren mit Hilfe von **Bromwasserstoff-Eisessig** zu Disulfiden reduzieren, wenn man, um die Bildung von Arylschwefelbromiden zu vermeiden, **Natriumsulfit** hinzusetzt, welches das freiwerdende Brom bildet:

$$2\ R \cdot SO_2H + 6\ HBr = R \cdot S \cdot S \cdot R + 4\ H_2O + 3\ Br_2$$

Das Verfahren ist besonders da angezeigt, wo Gruppen vorhanden sind, welche bei anderen Methoden angegriffen werden können, also besonders bei Nitrosulfinsäuren, die aus Nitrosulfonsäuren leicht zugänglich sind. Da die Disulfide leicht in Mercaptane überführbar sind, so kann man auf diesem Wege leicht Nitromercaptane erhalten. Reduziert man ohne Natriumsulfit, so erhält man glatt *Schwefelbromide* $R \cdot SBr$[5]).

In der Anthrachinonreihe lassen sich Sulfochloride oder Sulfinsäuren in sodaalkalischer Lösung durch **Natriumhydrosulfit** bei 50° leicht zu *Anthrachinondisulfiden* oder *Anthrachinonmercaptanen* reduzieren[6]).

Die nach Gattermann[7]) leicht zugänglichen Sulfinsäuren lassen sich leicht durch **Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure** zu *Mercaptanen* reduzieren.

Reduktion einer Sulfinsäure zum Thiophenol. Die rohe Sulfinsäure wird in Wasser gelöst, mit der 4—5fachen Menge Zinkstaub versetzt und dann unter Einleiten von Wasserdampf die dem Zink äquivalente Menge 30%iger Schwefelsäure zufließen gelassen. Die Mercaptane gehen mit den Wasserdämpfen in guter Ausbeute über. Thioverbindungen der verschiedensten Art lassen sich so gewinnen, so Xylylmercaptane, Thioguajacol, Äthoxythiophenole, Thiosalicylsäure, Thionaphtol-sulfosäuren usw.[8]).

---

[1]) Moore, B. *33*, 2014 (1900). [2]) Kelber u. Schwarz, B. *45*, 2484 (1912).
[3]) Otto und Schiller, B. *9*, 1589 (1876). [4]) Otto, J. pr. *37*, 208 (1888).
[5]) Fries und Schürmann, B. *47*, 1195 (1914).
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 292457 (1916).
[7]) Gattermann, B. *32*, 1136 (1899).
[8]) Gattermann, B. *32*, 1147 (1899).

Die glatte Reduktion der Sulfinsäuren zu Mercaptanen durch Zink und Salzsäure in der Kälte ist schon von Otto, Rössing und Tröger[1]) festgestellt worden. Ebenso lassen sich auch Sulfinsäureester zu Alkohol und Mercaptan reduzieren, während die Sulfone so nicht, auch nicht durch rauchende Jodwasserstoffsäure angegriffen werden[2]).

Auf dem zuletzt genannten Wege sind daher auch Sulfochloride direkt in Mercaptane überführbar und ebenso die Benzoldisulfosäure über die Disulfinsäure hinweg in *Phenylen-dimercaptan*[3]).

Die sogenannten Sulfensäuren können durch Reduktion in Disulfide und Mercaptane verwandelt werden. Die bisher bekannte α-Anthrachinonsulfensäure $C_{14}H_7O_2 \cdot SOH$ wird durch **Schwefelnatrium** zum *Anthrachinonmercaptan* reduziert; beim Kochen einer Lösung in Eisessig entsteht neben der Sulfinsäure das Disulfid, das durch Natriumsulfid und Alkali ebenfalls das Mercaptan liefert[4]).

3. Reduktion von Sulfonen und Sulfoxyden zu Sulfiden.

Die gegen Reduktionsmittel ungemein beständigen Sulfone können durch Erhitzen mit **Schwefel** zu Sulfiden reduziert werden. *Diphenylsulfid* ist so bequem darstellbar, wenn man Diphenylsulfon mit einem Atom Schwefel erhitzt und das gebildete Sulfid wiederholt durch Abdestillieren entfernt[5]).

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + S = (C_6H_5)_2 S + SO_2.$$

Die Halogen- und Methylderivate des Diphenylsulfons werden beim Erhitzen mit Schwefel partiell zersetzt und liefern andersartige Produkte[6]). Sulfone mit ringständiger SO_2-gruppe sind anscheinend etwas leichter reduzierbar, doch treten dabei, z. B. bei der Einwirkung von **Zinn und Salzsäure,** erhebliche Verwicklungen auf[7]).

Zink und Schwefelsäure greift die Sulfone nicht an[8]), doch werden die Sulfoxyde hierdurch oder durch **Zinkstaub und Eisessig** zu Sulfiden reduziert, so geht z. B. Äthylsulfoxyd $(C_2H_5)_2$ SO in *Äthylsulfid* über[9]). In der aromatischen Reihe findet bei der Einwirkung von **Phosphorpentachlorid** unter gleichzeitiger Chlorierung Reduktion zum Sulfid statt, Diphenylsulfoxyd gibt *Monochlor-diphenylsulfid*[10]).

Durch **elektrolytische Reduktion** lassen sich Sulfoxyde ebenfalls in Sulfide überführen[11]).

Die Reduktion von Sulfoxyden gelingt, wenigstens bisher sehr gut, bei solchen mit ringförmig gebundener SO-gruppe, mittels **Alkohol und Schwefelsäure, Alkohol und Salzsäure,** sowie besonders **Eisessig und Salzsäure.** Mit letzterem Gemisch erhält man nebenher auch chlorierte Produkte. So bildet

---

[1]) Otto, Rössing und Tröger, J. pr. *47*, 96 (1893).
[2]) Otto und Rössing, B. *18*, 2493 (1885); *19*, 1224 (1886).
[3]) Zincke und Krüger, B. *45*, 3468 (1912). [4]) Fries, B. *45*, 2967 (1912).
[5]) Krafft und Vorster, B. *26*, 2815 (1893).
[6]) Böeseken, R. *30*, 137 (1911); C. *1911*, II, 19.
[7]) Claasz, B. *49*, 354 (1916).
[8]) Otto, A. *145*, 37 (1868); Zincke und Frohneberg, B. *43*, 841 (1910).
[9]) Saytzew, A. *144*, 153 (1867); Gazdar und Smiles, Soc. *97*, 2248 (1910).
[10]) Michaelis und Godchaux, B. *24*, 763 (1891).
[11]) Fichter und Braun, B. *47*, 1534 (1914).

sich aus 3,6-Dinitrothio-diphenylaminsulfoxyd *Dinitro-thiodiphenylamin* und *Tetrachlor-thiodiphenylamin*[1]). Die analog gebauten Thianthrensulfoxyde werden durch Behandeln mit **Bromwasserstoff** unter Abscheidung von Brom leicht zu *Thianthren* reduziert.

Die Disulfoxyde, denen nach neueren Untersuchungen wohl sicher die Formel $R \cdot SO \cdot SO \cdot R$ zukommt, lassen sich leicht durch Kochen mit **schwefliger Säure** und etwas **Jodwasserstoff** (1,96) zu *Disulfiden* $R \cdot S \cdot S \cdot R$ reduzieren[2]), ferner durch Behandeln mit **Bromwasserstoff-Eisessig**, ev. unter Zusatz von Natriumsulfit. So entsteht aus Diphenyldisulfoxyd *Diphenyldisulfid*, aus Dinitro-diphenyldisulfoxyd *Dinitro-diphenyl-disulfid*. In andern Fällen können auch Schwefelbromide so entstehen[3]).

Bei der Einwirkung von **arsenigsaurem Natrium** auf die Disulfoxyde werden letztere in Sulfinsäuren und Mercaptane gespalten[4]).

4. Reduktion von Disulfiden, Diseleniden, Ditelluriden zu Mercaptanen, Selenophenolen, Tellurophenolen.

Alle Disulfide, aliphatische wie aromatische, gehen durch naszenten Wasserstoff leicht in *Mercaptane*, durch Zinkstaub in *Mercaptide* über. Die Reduktion kann durch **Zinkstaub und Eisessig** oder **Schwefelsäure** erfolgen, womit auch nitrierte Disulfide in *Nitrothiophenole* übergehen[5]). Noch leichter, fast augenblicklich, erfolgt die Reduktion aller Disulfide beim gelinden Erwärmen mit **alkoholischer Schwefelkaliumlösung**, z. B.

$$(C_6H_5)_2S_2 + 2\,K_2S = 2\,C_6H_5 \cdot SK + K_2S_2$$

ebenso in der aliphatischen Reihe[6]). Auch **Natriumsulfhydrat, Natriumsulfid** und **Natriumdisulfid** sind in alkalischer Lösung für letzteren Zweck verwendbar[7]).

$$4\,(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot)_2 + 2\,Na_2S + 6\,NaOH = 8\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SNa + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$

Auch mit **Schwefelwasserstoff** allein gelingen in gewissen Fällen die Reduktionen, so beim α,α-Lutidyldisulfid $C_7H_8N \cdot S \cdot S \cdot C_7H_8N$[8]). Ferner kann **Natriumamalgam** verwandt werden, wie für das o-Dioxy-diphenyldisulfid, das dadurch zu *Thiobrenzcatechin* reduziert wird[9]). Alkalisches **Hydrosulfit** eignet sich in alkoholischer Lösung ebenfalls gut zur Reduktion der Disulfide[10]).

Cystin wird durch **Zinn und Salzsäure** zu *Cystein* reduziert[11]) und die Reduktion der Dithiosalicylsäure zu farbloser *α-Thiosalicylsäure* gelingt am besten in Eisessig mit **Zinn und konz. Salzsäure**, während bei Verwendung von **Zinkstaub** statt Zinn hauptsächlich gelbe β-Thiosalicylsäure entsteht[12]).

Eines der besten Reduktionsmittel für Disulfide scheint **Traubenzucker** in alkalischer Lösung zu sein, womit auch Nitrodisulfide schnell und

---

[1]) Kehrmann und Nossenko, B. *46*, 2810 (1913).
[2]) Hinsberg, B. *41*, 4294 (1908).
[3]) Fries und Vogt, A. *381*, 313 (1911); Fries und Schürmann, B. *47*, 1197 (1914).
[4]) Gutmann, B. *47*, 635 (1914). [5]) Leuckart, J. pr. *41*, 195, 200 (1890).
[6]) Otto, B. *19*, 3129 (1886).
[7]) Brand, B. *42*, 3464 (1909); Höchster Farbwerke, D. R. P. 228868 (1910).
[8]) Marckwald, Klemm und Trabert, B. *33*, 1566 (1900).
[9]) Haitinger, M. *4*, 170 (1883). [10]) Bayer & Co., D. R. P. 206536 (1909).
[11]) Baumann, H. *8*, 299 (1884). [12]) Hinsberg, B. *43*, 652 (1910).

quantitativ in *Nitromercaptane* übergehen[1]). Man verwendet auf 1 Mol. Disulfid 1 Mol. Traubenzucker und 3—4 Mol. Natron.

Thiosalicylsäure aus Dithiosalicylsäure. 30 g der Dithioverbindung, 21 g Traubenzucker, 24 g NaOH und 100 ccm Wasser werden in Lösung gebracht und so lange erwärmt, bis die Fällung einer angesäuerten Probe sich in Alkohol völlig löst, was nach ca. 10 Minuten erreicht ist. Aus der erkalteten Lösung fällt die Thiosalicylsäure durch Mineralsäuren quantitativ aus. Ähnlich verläuft die Reduktion von Diphenyldisulfid und o,o-Dinitro-diphenyldisulfid.

Die Nitrogruppe zeigt in Nitrodisulfiden eine große Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel, sogar gegen Jodwasserstoff[2]).

Endlich sind Disulfide in gewissen Fällen auch noch durch **Phenylhydrazin** reduzierbar, so geht das sog. Phenyl-sulfurethansulfür damit in *Phenyl-sulfurethan* über[3]), und durch **elektrolytische Reduktion** ist Diphenyldisulfid zu *Thiophenol* reduziert worden[4]).

Diselenide lassen sich durch **Natrium und Alkohol** leicht in *Selenophenole* umwandeln, so das Diphenyldiselenid selbst in Selenophenol $C_6H_5 \cdot SeH$[5]). In alkalischer Lösung findet ferner durch **Zinkstaub** glatte Überführung statt, Diselenosalicylsäure liefert so *Seleno-salicylsäure*[6]):

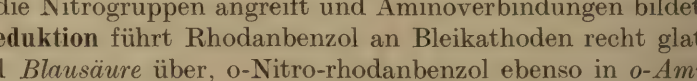
$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot C_6H_4 \cdot SeH$$

o,o-Dinitro-diphenyl-diselenid läßt sich durch **Natriumhydrosulfit** in alkalischer Lösung unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe zum *o-Amino-selenophenol* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SeH$ reduzieren, das sich aber bald, besonders leicht durch Wasserstoffsuperoxyd wieder zum Diaminodiphenyldiselenid oxydiert. Letzteres kann in alkalischer Lösung durch **Traubenzucker** wieder zum Selenophenol zurückverwandelt werden[7]).

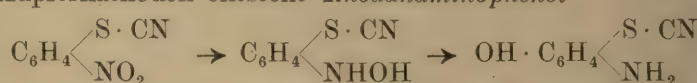
Diphenylditellurid wird in alkoholischer Lösung durch **Natrium** zum *Tellurophenol* $C_6H_5 \cdot TeH$ reduziert[8]).

5. Reduktion von Rhodanverbindungen.

Über die Reduktion von organischen Rhodaniden ist wenig bekannt geworden; bisher sind anscheinend nur aromatische Rhodanverbindungen untersucht. Alkoholisches **Schwefelammon** greift die Rhodangruppe an und liefert aus Nitro-rhodanbenzol *Dinitro-diphenyldisulfid*, während **Zinnchlorür** vor allem die Nitrogruppen angreift und Aminoverbindungen bildet. **Elektrolytische Reduktion** führt Rhodanbenzol an Bleikathoden recht glatt in *Thiophenol* und *Blausäure* über, o-Nitro-rhodanbenzol ebenso in *o-Amino-phenylmercaptan*, das aber bald in *α-Amino-benzthiazol* umgewandelt wird:



An Kupferkathoden entsteht *Rhodanaminophenol*



p-Nitro-rhodanbenzol liefert an Blei- und Kupferkathoden *p-Rhodananilin*[9]).

[1]) Claasz, B. *45*, 2424 (1912). [2]) Ekbom, B. *35*, 654 (1902).
[3]) Fromm, B. *42*, 1945 (1909). [4]) Taboury, A. ch [8] *15*, 5 (1908).
[5]) Krafft, B. *27*, 1762 (1894). [6]) Lesser und Weiß, B. *45*, 1835 (1912).
[7]) Bauer, B. *46*, 92 (1913). [8]) Lederer, B. *48*, 1346 (1915).
[9]) Fichter und Beck, B. *44*, 3636 (1911).

6. Ersatz von Schwefel durch Wasserstoff, $CS \cdot NH_2 \rightarrow CH_2 \cdot NH_2$.

Durch die Untersuchungen von A. W. Hofmann[1]) ist festgestellt, daß der Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Schwefel durch Wasserstoff viel leichter gelingt, als der von Sauerstoff. Daher eignen sich die Thioamide zur Darstellung von primären Aminen, doch scheinen die Thioamide aromatischer Säuren leichter und mit besserer Ausbeute reduzierbar zu sein, als die der aliphatischen. α-Naphtoëthiamid gibt mit **Zink und Salzsäure** in alkoholischer Lösung ziemlich glatt *Naphtylmethylamin*, ebenso Thiocuminamid das *Cumylamin*[2]), und β-Naphtoëthiamid das *β-Naphtyl-methylamin*[3]). Dagegen lieferte Phenylacetothiamid mit **Natriumamalgam** in fast neutraler Lösung nur wenig *Phenäthylamin* und Thiobenzamid schlechte Ausbeute an *Benzylamin* neben Benzothioaldehyd $C_6H_5 \cdot CSH$, Benzonitril und anderen Verbindungen[4]). Besser scheint **Aluminiumamalgam** in absolutem Alkohol zu wirken, wenn man langsam Wasser zutropfen läßt, wobei die Reduktion schon nach dreistündigem Erhitzen beendet ist. *Benzylamin* entsteht so in guter Ausbeute aus Thiobenzamid[5]).

In gewissen geschwefelten Harnstoffen läßt sich die Gruppe CS durch die Einwirkung von **Natrium und Amylalkohol** in CH_2 überführen[6]).

XXV. Reduktion von Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

1. Reduktion von primären Verbindungen des 5- und 3-wertigen Phosphors, Arsens und Antimons.
2. Reduktion sekundärer Phosphor- und Arsenverbindungen. (S. 372.)
3. Reduktion tertiärer Verbindungen. (S. 373.)

1. Reduktion von primären Verbindungen des 5- und 3-wertigen Phosphors und Arsens.

Phosphinsäuren sind bisher nicht zu niederen Reduktionsstufen reduzierbar, sie entstehen zuweilen sogar bei Gegenwart sehr starker Reduktionsmittel. Erhitzt man Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180°, so bildet sich dabei *Dibenzylmethan-phosphinsäure*[7]) $(C_7H_7)_2 \cdot CH \cdot PO(OH)_2$. Ähnlich entsteht die Benzylphosphinsäure[8]) $C_7H_7 \cdot PO(OH)_2$ bei der Reduktion des Benzaldehyds mittels Phosphoniumjodids.

Dagegen sind die phosphinigen Säuren der aliphatischen wie aromatischen Reihe durch sich selbst zu *Phosphinen* reduzierbar, indem ein Teil auf Kosten des andern zur Phosphinsäure oxydiert wird.

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5 \cdot PO(OH)_2 + C_6H_5 \cdot PH_2$$

Man zersetzt das primäre Chlorphosphin, z. B. Phenylchlorphosphin $C_6H_5 \cdot PCl_2$ durch überschüssigen Alkohol, verjagt den Alkohol im Kohlen-

[1]) A. W. Hofmann, B. *1*, 100 (1868). [2]) Czumpelik, B. *2*, 185 (1869).
[3]) Bamberger und Boekmann, B. *20*, 1116 (1887).
[4]) Bernthsen, A. *184*, 290 (1877); A. *192*, 48 (1878).
[5]) Kindler und Dehn, B. *54*, 1080 (1921).
[6]) Senier und Shepheard, Soc. *95*, 494 (1909).
[7]) Michaelis und Flemming, B. *34*, 1292 (1901); vgl. Gräbe, B. *7*, 1627 (1874).
[8]) Litthauer, B. *22*, 2144 (1889).

säurestrom und erhitzt dann mit direkter Flamme weiter. Vom Destillat hebt man die obere, etwas benzolhaltige Schicht ab und fraktioniert das *Phenylphosphin* im Kohlensäurestrom[1]). Das dem Azobenzol entsprechende Phosphobenzol ist durch Reduktionsmittel nicht zum Phosphin reduzierbar[2]).

Im Gegensatz zu den Phosphinsäuren sind die Arsinsäuren direkt oder auf Umwegen zu verschiedenen Reduktionsprodukten reduzierbar. Zunächst gehen die Phenylarsinsäuren bei mehrstündigem Erhitzen mit **phosphoriger Säure** auf 180° in Verbindungen der *Arsenobenzol*reihe über[3]).

$$C_6H_5AsO(OH)_2 \rightarrow C_6H_5As : AsC_6H_5$$

Nitrophenyl-arsinsäure (10 g) wird mit Wasser und 40 g krystallisierter phosphoriger Säure 12 Stunden auf 115° im Rohr erhitzt. Der abgeschiedene gelbe Körper, *Dinitro-arsenobenzol*, wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet (6,5 g)[4]). Phenylendiarsinsäuren werden ebenso bei Temperaturen über 200° zu entsprechenden Arsenoverbindungen reduziert[5]).

Die Reduktion gelingt aber viel besser bei 2-stündigem Erwärmen auf 40—50° mit **unterphosphoriger Säure** vom spez. Gew. 1,136 statt mit phosphoriger Säure, und zwar im offnen Gefäß auf dem Wasserbade in guter Ausbeute. Die Arsenoverbindung scheidet sich dabei direkt ab[6]). Das angeführte Reduktionsmittel läßt auch die Nitrogruppe der Nitrophenylarsinsäure unberührt. Unter Umständen sollen dabei aus gewissen Nitro- oder Aminomethoxyarsinsäuren Verbindungen mit drei oder vier Arsenatomen entstehen[7]).

Die Reduktion der Nitrogruppe in der genannten Säure gelingt nicht mit Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (Michaelis und Lösner), wohl aber durch 20stündiges Behandeln mit 4%igem **Natriumamalgam** in methylalkoholischer Lösung bei 50—60°. Die entstehende *Aminophenyl-arsinsäure* ist verschieden vom Atoxyl[8]). Über die Reduktion der Nitroamino-phenylarsinsäure zur *Diamino-phenylarsinsäure* durch Hydrosulfit vgl. Gr. XVII, 7.

Bei der Reduktion mit **Schwefelwasserstoff** in ammoniakalischer Lösung wird eine Verbindung des dreiwertigen Arsens gebildet, Aminophenyl-arsensulfid, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$[6]); dieses läßt sich nach neueren Beobachtungen durch Kupferoxyd entschwefeln und wird dann gleichzeitig dadurch beim Erhitzen wieder oxydiert zu *m-Aminophenyl-arsinsäure*[9]).

Die Phenylarsinsäuren sind gegen **Natriumamalgam** sehr beständig, aber gewisse Anthrachinon-α-arsinsäuren werden, im Gegensatz zu den β-Säuren, hierdurch gespalten in Anthrachinon und Arsensäure[10]).

Die ersten Reduktionsstufen der Arsinsäuren sind *Arsinoxyd* $C_6H_5 \cdot AsO$ und *arsinige Säure* $C_6H_5 \cdot As(OH)_2$, ihnen entsprechen die Halogenverbindungen $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot AsJ_2$. Die direkte Überführung in das Arsinoxyd gelang in der ersten Zeit nicht.

---

[1]) Michaelis und Köhler, B. *10*, 808 (1877); Guichard, B. *32*, 1575 (1899).
[2]) Dieselben, B. *10*, 813 (1877).
[3]) Michaelis und Schulte, B. *15*, 1952 (1882).
[4]) Michaelis und Lösner, B. *27*, 268 (1894); Michaelis, A. *320*, 294 (1902).
[5]) Lieb, B. *54*, 1454 (1921).
[6]) Bertheim, B. *47*, 273 (1914); Karrer, B. *47*, 2276 (1914); D. R. P. 271271 (1914); Binz, Bauer und Hallstein, B. *53*, 427 (1920).
[7]) Fargher, Soc. *107*, 865 (1920).
[8]) Bertheim, B. *41*, 1657 (1908); Ehrlich und Bertheim, B. *45*, 757 (1912).
[9]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 206344 (1909).
[10]) Benda, J. pr. *95*, 84 (1917).

Die Reduktion der Nitrophenyl-arsinsäure zur *nitrophenyl-arsinigen* Säure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ ist zuerst auf folgendem Wege bewirkt worden. Man stellt zunächst nach dem obigen Verfahren das Dinitro-arsenobenzol dar und behandelt dies mit einer ungenügenden Menge des Tetrachlorids $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4$, das man aus dem Arsenobenzol durch Chlorieren in Chloroform erhält. Filtriert man dann, so bleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms das *Nitrophenyl-chlorarsin* zurück,

$$(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot As \cdot)_2 + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4 = 2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2,$$

das sich in Alkalien glatt auflöst und aus dessen Lösung durch verdünnte Salzsäure *nitrophenyl-arsinige Säure* ausfällt[1]).

Erhitzt man Phenylarsinsäure mit **Jodwasserstoffsäure,** so bildet sich das Jodid $C_6H_5 \cdot AsJ_2$[2]), und ebenso entsteht aus p-Jodphenylarsinsäure quantitativ *p-Jodphenylarsinjodür* $JC_6H_4 \cdot AsJ_2$[3]).

Die Carboxylderivate der Phenylarsinsäuren, z. B. die Benzarsinsäuren $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, sind (ebenso wie die sekundären und tertiären Verbindungen, Dibenzarsinsäure und Tribenzarsinsäure) direkt, z. B. durch **Jodwasserstoff,** zu arsinigen Säuren reduzierbar.

Reduktion der Benzarsinsäure zu benzarsiniger Säure. Man trägt Benzarsinsäure z. B. in konzentrierte Jodwasserstoffsäure ein und erhitzt unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor, bis die Jodfärbung verschwunden ist. Der entstandene gelbe Niederschlag von Benzarsenjodür $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsJ_2$ wird zu einer Sodalösung gegeben, die man nach eingetretener Lösung der Substanz durch Salzsäure fällt. Man erhält die *benzarsinige Säure* $COOH \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ in farblosen Krystallen[4]).

Analog werden die sekundären und tertiären Benzarsinsäuren reduziert zu *di-* und *tribenzarsiniger Säure*

$$As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_2 \\ O \cdot OH\end{matrix} \rightarrow As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_2 \\ OH\end{matrix}; \quad As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_3 \\ (OH)_2\end{matrix} \rightarrow As(C_6H_4 \cdot COOH)_3$$

Die letztere Säure entsteht am schwersten wegen der Schwerlöslichkeit der zu reduzierenden Verbindung in Jodwasserstoff[5]).

Alkylarsinsäuren gehen durch Behandeln mit **schwefliger Säure und Jodwasserstoff** bezw, **Chlorwasserstoff** in *Alkylarsinjodide* bezw. Chlorarsine über, z. B. CH_3AsJ_2. Behandelt man Methylarsinsäure mit überschüssigem, gut gekühltem **Phosphortrichlorid,** so entsteht *Methylchlorarsin*:

$$CH_3 \cdot AsO_3H_2 + PCl_3 = CH_3 \cdot AsCl_2 + HPO_3 + HCl$$

Ebenso läßt sich die Kakodylsäure zu *Kakodylchlorid* reduzieren, ferner auch durch die berechnete Menge **Natriumhypophosphit**[6]):

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2\,PCl_3 = POCl_3 + PO_3H + HCl + 2(CH_3)_2AsCl$$

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2\,H_3PO_2 + 2\,HCl = 2\,H_3PO_3 + 2\,H_2O + 2(CH_3)_2AsCl$$

Unterphosphorige Säure und Bromwasserstoff gibt ebenso *Kakodylbromid*[7]), während *Kakodyljodid* bequem mittels Jodwasserstoff und schwefliger Säure hergestellt wird[8]).

[1]) Michaelis und Lösner, B. 27, 269 (1894).
[2]) La Coste, A. *208*, 9 (1881).
[3]) Mameli und Patta, G. *40*, I, 128 (1910); C. *1910*, I, 1515.
[4]) La Coste, A. *208*, 13 (1881). [5]) La Coste, A. *208*, 30 (1881).
[6]) Auger, C. r. *142*, 1151 (1906). Kalb, A. *423*, 39 (1921).
[7]) Steinkopf und Schwen, B. *54*, 1454 (1921).
[8]) Burrows und Turner, Soc. *117*, 1373 (1920).

Die p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl) ist auffallend leicht direkt reduzierbar, und zwar entstehen je nach der Art des Reduktionsmittels verschiedene Verbindungen. Solche vom Typus $R \cdot AsO$ bilden sich z. B. durch **Jodwasserstoffsäure** oder durch **schweflige Säure** in saurer Lösung bei Gegenwart einer kleinen Menge von Jodwasserstoff als Katalysator[1]).

Darstellung von Aminophenylarsinoxyd. Man löst 69,5 g Atoxyl in 1150 ccm Wasser und 160 ccm $\frac{2}{1}$ n-Natronlauge, fügt 16 g Jodkali und 416 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu und leitet schweflige Säuren in mäßigem Strome ein, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach 6 Stunden unterbricht man den Strom und läßt unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Kältemischung 230—250 ccm konzentriertes Ammoniak zutropfen, wobei die Temperatur unter 10° bleiben soll. Nach mehrstündigem Stehen saugt man den Niederschlag des *Aminophenylarsinoxyds* ab, wäscht gehörig aus und trocknet auf Ton. Ausbeute 50 g = 71% der Theorie.

Ganz analog verläuft die Bildung des für die Salvarsanherstellung nötigen *3-Amino-4-oxyphenyl-1-arsinoxyds*[2]). Etwas weniger gut gelingt die Reduktion mittels **Phenylhydrazin** in alkoholischer Lösung oder mit **Phosphortrichlorid**[1]), während sich 2,4-Dinitrophenyl-arsinsäure durch letzteres Mittel äußerst glatt in *Dinitrophenyl-arsinoxyd* überführen läßt[3]), wobei als Zwischenprodukte Chlorarsine gebildet werden.

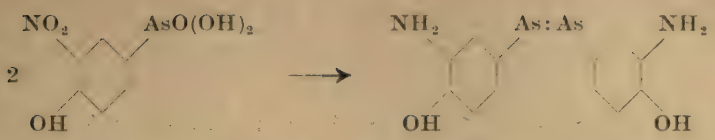
Verbindungen vom Typus des Arsenobenzols $C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5$, der wichtigsten Reduktionsstufe, können sowohl aus Arsinsäuren direkt wie aus den Arsinoxyden erhalten werden, doch erscheint die stufenweise Reduktion sicherer und führt zu reineren Produkten[4]). Die Überführung kann durch **Zinnchlorür** in salzsaurer Lösung bewirkt werden, oder durch **Natriumhydrosulfit** oder durch **Natriumamalgam,** wobei letzteres Mittel z. B. über die Zwischenstufe des *Dihydroxy-diamino-arsenobenzols* hinwegführt, oder endlich durch **phosphorige Säure**[5]).

Darstellung von Diaminoarsenobenzol (Arsenoanilin). In eine Lösung von 4,4 g p-Aminophenyl-arsinoxyd in 40 ccm Methylalkohol trägt man 28 g 4%iges Natriumamalgam ein (durch Methylalkohol blank geätzt) unter Umschütteln und Kühlen mit Wasser, wobei sich *p-Arsenoanilin* als zartgelber Niederschlag abscheidet. Man trennt dann vom Quecksilber im Scheidetrichter, saugt ab, wäscht mit Methylalkohol und Wasser und trocknet im Vakuum. Ausbeute bis zu 80% der Theorie[4]).

Die direkte Reduktion gelingt am bequemsten mit Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesiumchlorid und Natronlauge, so bei der Oxyphenylarsinsäure, die in *Arsenophenol* übergeht[6]), bei der Phenylglykolarsinsäure, welche *Arsenophenyl-glykolsäure* ergibt von der Formel $COOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, und bei der Reduktion der 3-Nitro-4-Oxyphenyl-1-arsinsäure zum *3,3-Diamino-4,4-dioxyarsenobenzol (Salvarsan)*[7]):

---

[1]) Bertheim und Ehrlich, B. *43*, 917 (1910).
[2]) Ehrlich und Bertheim, B. *45*, 759 (1912).
[3]) Karrer, B. *47*, 2276 (1914).
[4]) Ehrlich und Bertheim, B. *44*, 1260 (1911).
[5]) Michaelis und Schulte, B. *14*, 912 (1881); Michaelis und Rabinerson, A. *270*, 144 (1892); Höchster Farbwerke, D. R. P. 206057, 212205, 216270 (1909); Ehrlich und Bertheim, B. *43*, 917 (1910).
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 206456 (1909), 213594 (1909), 216270 (1909).
[7]) Ehrlich und Bertheim, B. *45*, 761 (1912).



Soll bei der Reduktion der nitrierten Phenylarsinsäuren die Überführung in das Arsenobenzol vermieden werden, so muß man die gewünschten Aminophenylarsinsäuren mittels Ferrosalzen und Alkali herstellen[1]).

Die Gewinnung des *3,3-Dinitro-4,4-dioxyarsenobenzols* aus der obigen Nitroarsinsäure oder dem Oxyd erfolgt durch Einwirkung von **unterphosphoriger Säure** oder auch durch **Zinnchlorür und etwas Jodwasserstoff,** reduziert man aber mit **unterphosphoriger Säure und Jodwasserstoff,** so erhält man sogleich *Salvarsan*[2]).

Die aliphatischen wie aromatischen Arsinsäuren sind auch direkt reduzierbar zu *Arsinen*, und zwar durch **amalgamierten Zinkstaub** und Salzsäure. Man verfährt in der aromatischen Reihe so, daß man das Calciumsalz der Phenylarsinsäure mit dem amalgamierten Zinkstaub mischt, Wasser und Äther hinzugibt und am Rückflußkühler Salzsäure hinzutropfen läßt. Das *Phenylarsin* $C_6H_5 \cdot AsH_2$ ist dann in dem Äther enthalten.

Um Methylarsinsäure zu *Methylarsin* CH_3AsH_2 zu reduzieren, verfährt man ebenso, nur daß man zu dem Gemisch von methylarsinsaurem Natrium und Zinkstaub außer der Salzsäure ein gleiches Quantum Alkohol hinzugibt. Die entweichenden Gase werden in einer Kältemischung kondensiert, wobei alle Gummidichtungen zu vermeiden sind[3]). Ebenso wird Äthylarsin $C_2H_5 \cdot AsH_2$ dargestellt[4]).

Auch auf **elektrolytischem Wege** gelingt die Reduktion der Arsinsäuren direkt zu Arsinen. p-Aminophenylarsinsäure läßt sich an amalgamierter Zinkkathode bei völligem Luftabschluß fast glatt zum *p-Aminophenylarsin* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$ reduzieren, während p-Amino-phenylarsinoxyd in der Regel so nur p-*Arsenoanilin* entstehen läßt. Ähnlich wird Phenylarsinsäure elektrolytisch in Phenylarsin $C_6H_5 \cdot AsH_2$ übergeführt und aus o-Nitrophenylarsinsäure ist so *o-Arsenoanilin* erhalten worden. Kakodylsäure liefert in schwefelsaurer Lösung an der Bleikathode recht glatt *Kakodyl* neben wenig *Dimethylarsin*[5]):

$$(CH_3)_2\,AsO_2H \rightarrow (CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2AsH$$

Die Reduktion der aromatischen Stibinsäuren gelingt geradeso wie die der Arsinsäuren zu *Stibinoxyden* und *Stibinoverbindungen*. Um Stibinoxyde zu erhalten, benutzt man **Zinnchlorür** und alkoholische **Salzsäure** oder letztere bei Gegenwart von Jodnatrium und Schwefeldioxyd, für die Gewinnung der Stibinoverbindungen **Natriumhydrosulfit**, und zwar kann man sowohl Stibinsäuren wie Chlorstibine reduzieren. Es entsteht z. B. aus m-Nitrophenyl-stibinsäure *Aminostibinoxyd*

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SbO$$

[1]) Benda, B. *44*, 3300 (1911).
[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 269886, 269887, 271894 (1914).
[3]) Palmer und Dehn, B. *34*, 3595 ff. (1901).
[4]) Dehn, Am. *33*, 101 (1905); C. *1905*, I, 800; Am. *40*, 88 (1908); C. *1908*, II, 850.
[5]) Fichter und Elkind, B. *49*, 239 (1916).

und aus Nitro-oxy-stibinsäure das dem Salvarsan entsprechende *Diamino-dioxy-stibinobenzol*[1]):

2. Reduktion sekundärer Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

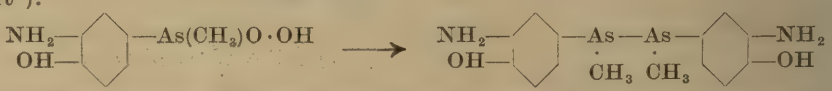
Von den sekundären Phosphorverbindungen erleidet die diphenylphosphinige Säure beim Erhitzen die gleiche Reduktion und Oxydation wie die phenylphosphorige Säure. Erwärmt man Diphenyl-phosphorchlorür mit Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre, so scheidet sich *Diphenylphosphin* ab und Diphenyl-phosphinsäure geht in Lösung[2]):

$$2\,(C_6H_5)_2PCl \rightarrow 2\,(C_6H_5)_2P\cdot OH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO\cdot OH$$

Auch hier erfolgt bei den Arsenverbindungen die Reduktion leichter als in der Phosphorreihe. Diphenylarsinsäure und ihre Derivate, ebenso wie das Diphenylarsenoxyd $(C_6H_5)_4As_2O$ geben beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit **phosphoriger Säure** *Phenylkakodyl* $(C_6H_5)_4As_2$, das sich allmählich ausscheidet und beim Erkalten krystallinisch wird[3]).

Arsanthrenchlorid oder -oxyd liefert beim Behandeln mit **Phenylhydrazin** *Arsanthren*[4]):

Sekundäre Arsinsäuren sind auch in Diarsine übergeführt worden, so wird die 3-Nitro-4-oxyphenyl-methylarsinsäure erst durch **Natriumhydrosulfit** zur Aminoverbindung und dann durch **unterphosphorige Säure** zum *Dioxy-diamino-dimethyl-diarsin* reduziert[5]):



Ähnlich wird Diphenylarsinchlorür beim Erhitzen mit demselben Mittel in *Tetraphenyldiarsin* umgewandelt[6]).

Sekundäre Stibinsäuren z. B. $(C_6H_5)_2SbO\cdot OH$ liefern bei der Reduktion sekundäre Stibinoxyde. 3-Amino-diphenylstibinsäure wird durch **schweflige** Säure in *m-Amino-diphenylstibinoxyd* $\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!Sb\cdot O\cdot Sb\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ übergeführt[7]).

Die Reduktion der Diarylarsinsäuren zu den entsprechenden Arsinen erfolgt ebenso leicht wie bei den primären Verbindungen. So ist mit Hilfe von **amalgamiertem Zink und Salzsäure** *Diphenylarsin* und aus der Diisoamylarsinsäure fast quantitativ das *Diisoamylarsin* $(C_5H_{11})_2AsH$ erhalten worden[8]).

---

[1]) Chem. Fabrik von Heyden, D. R. P. 268451 (1913); H. Schmidt, A. *421*, 174 (1920). [2]) Michaelis und Gleichmann, B. *15*, 801 (1882).
[3]) Michaelis und Schulte, B. *15*, 1954 (1882); Michaelis, A. *321*, 148 (1902).
[4]) Kalb, A. *423*, 39 (1921). [5]) Bertheim, B. *48*, 358 (1915).
[6]) Morgan und Vining, Soc. *117*, 777 (1920).
[7]) Chem. Fabrik von Heyden, D. R. P. 269206 (1913).
[8]) Dehn und Wilcox, Am. 35, 1 (1906).

In der aliphatischen Reihe gelingt die Reduktion ebenfalls, und zwar sowohl mit der Kakodylsäure wie mit dem Kakodylchlorid.

$$(CH_3)_2 \cdot AsO \cdot OH + 2\,H_2 = (CH_3)_2AsH + 2\,H_2O$$

$$(CH_3)_2AsCl + H_2 = (CH_3)_2AsH + HCl$$

Das *Dimethylarsin*, das erste bekannt gewordene Arsin, erhält man am besten durch Zutropfen einer alkoholischen Lösung des Chlorids zu granuliertem, etwas **platiniertem Zink,** das mit **Alkohol und Salzsäure** überschichtet ist. Das entweichende Gasgemisch wird durch Eis und Kochsalz kondensiert, wobei sich das bei 36—37° siedende Dimethylarsin kondensiert[1]).

Über die elektrolytische Reduktion des Kakodylchlorids und der Kakodylsäure zu Dimethylarsin vgl. Gr. XXV, 1, Fußnote 4 und 5 (S. 371.)

3. Reduktion tertiärer Verbindungen.

Beim Behandeln von Triphenylarsinhydroxyd $(C_6H_5)_3 \cdot As(OH)_2$ mit **Schwefelwasserstoff** in alkoholischer Lösung wird es glatt in das Sulfid übergeführt, während Triphenylstibinhydroxyd durch Schwefelwasserstoff zum *Stibin* $(C_6H_5)_3Sb$ reduziert wird. Bringt man jedoch in die alkoholische Lösung des Arsinhydroxyds **Zinn** und versetzt allmählich mit der entsprechenden Menge **Salzsäure,** so erfolgt beim gelinden Erwärmen Reduktion zum *Triphenylarsin*, das sich beim Erkalten als allmählich erstarrendes Öl ausscheidet. Trinitro-triphenylarsinoxyd löst man in Eisessig und behandelt es ebenso, wobei es in *Triamino-triphenylarsin* übergeht[2]).

---

[1]) Palmer, B. *27*, 1378 (1894); Dehn und Wilcox, Am. *35*, 1 (1906).
[2]) Philips, B. *19*, 1032ff. (1886).

Tabellarische Übersicht der Reduktionsmittel.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Alkohole (Methyl-, Äthylalkohol usw.)	Di- und Triphenylcarbinole → Triphenylmethane (bei Gegenwart von HCl oder H_2SO_4) 191, 194. Benzaldehyd → Hydrobenzoin (Sonnenlicht) 203. CO → CHOH 208, 210. Ketone → Pinakone (Sonnenlicht) 212. Reduktion der Chinone im Sonnenlicht 221. Rückbildung sek. Amine aus Nitrosaminen 329. Azo- → Hydrazoverbindungen 349. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 356f. (+ H_2SO_4, HCl · Eisessig): Sulfoxyde → Sulfide 364.
Alkoholisches Kali od. Natron (Alkoholate)	CO → CHOH 210. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 341, 342. Nitrosoverbindungen → Azoxyverbindungen 342.
Aluminium	(+ Natriumäthylat): CO → CHOH 210. (+ Schwefelsäure): Anthrachinon → Anthron und Dianthron 223, 227. (+ Alkali): Allylalkohol → Propylalkohol 260. Aliphat. Azotate → Hydrazine 352.

Aluminiumamalgam *Darstellung u. Beschaffenheit 216*	CHO → CH_2OH 200. Oxymethylenverbindungen → prim. Alkohole 204. CO → CHOH 209. Ketone → Pinakone 209, 211. Aminoketone → Aminoalkohole 209, 210, 214. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 216. Diketone → Pinakone 218. $CO \cdot NH_2$ → CHO 241. Anhydride → Lactone 246. Oxalester → Glykolester 248. Hydrierung konjugierter Doppelbindungen 259. Reduktion α,β-ungesättigter Ketone zu bimolekularen Diketonen 263. Ungesättigte Ester → Gesättigte Ester 266. Partielle Hydrierung von Pyridinderivaten 282. Ketonsäurehydrazone → Aminosäuren 290. Oxime → Amine 293. Jodide → Kohlenwasserstoffe 295. Ersatz von Halogen an Doppelbindungen durch Wasserstoff 295, 308. NO_2 → NH_2 325. Aromatische Hydroxylamine → Amine 329. Aliphatische Nitroverbindungen → Hydroxylamine 331. Nitrokörper → Oxime 332f. $C(NO_2)_2$ → C(:NOH) → $CH \cdot NH_2$ 333. Pseudonitrole → Ketoxime 334. NO_2 → NHOH 334. Nitro → Azokörper 346. Azo- → Hydrazoverbindungen 348. Red. von Triazovabb. 351. Spaltung von Diazomethanen 352. Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff 362. $CS \cdot NH_2$ → $CH_2 \cdot NH_2$ 367.
Aluminiumchlorid	Nitrobenzol + Benzol → Aminobiphenyl 327.
Ameisensäure	Ameisensäureester → Kohlenwasserstoffe 189. CHOH → CH_2 191. Triphenyl-carbinole → Triphenyl-methane 194. Destillation von Calciumformiat mit fettsauren Kalksalzen → Aldehyde 239. (+ MnO): Säuren → Aldehyde 240. (+ Pd oder Pt): Zimtsäure → Hydrozimtsäure 270. (+ Kupferdrehspäne): Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358.
Ameisensäure und schweflige Säure	siehe **„Schweflige Säure“.**
Anilin	Nitrosamine → sekundäre Amine (Rückbildung) 329.
Arsenige Säure	Indigo → Leukoindigo 219. Dibromdinitromethan → Dinitromethan 300. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 343. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358. Sulfochloride (Disulfoxyde) → Sulfinsäuren 360, 365.
Bariumoxyd	Nitrobenzol → Phenazin 229. → Nitrosobenzol 339. → Azobenzol 345.
Bromwasserstoff	NO_2 → NH_2 326. Sulfinsäuren → Disulfide 363. Disulfoxyde → Disulfide 365.
Calcium	(+ Alkohol): CO → CHOH 210. Sulfochloride → Mercaptane 361. (amalgam.): Aminosäureester → Aminoaldehyde 243.
Chinolin	Entziehung von Halogenatomen 303.
Devardasche Legierung	Nitrile → Amine 250.

Dimethyl- oder Diäthylanilin	Halogenierte Ketone → Ketone 297.
Eisen	(+ Essigsäure oder Schwefelsäure): CHOH → CH_2 in den Chinabasen 190. (+ Essigsäure): Diketone → Ketonalkohole 217. Anthrachinon → Anthron 224. (+ Essigsäure): Ungesättigte → gesättigte Aldehyde 261. (+ H_2SO_4): Ersatz des Halogens in halogenierten Basen durch Wasserstoff 304. (+ Essigsäure oder HCl): NO_2 → NH_2 318, 319. Teilreduktionen von Nitrogruppen 318. (+ Alkali): NO_2 → NH_2 319. (+ Essigsäure): Aliphatische NO_2-Verbindungen → Amine 327. (+ Essigsäure): Rückbildung sekundärer Amine aus Nitrosaminen 329. (+ Alkali): Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 343. NO_2 → N : N 345. (Trocknes Erhitzen damit): Azoxy- → Azoverbindungen 346. (+ Alkali): Azo- → Hydrazoverbindungen 347. (+ Natronlauge oder Essigsäure): Spaltung von Azoverbindungen in Amine 353, 355.
Eisensalze und Alkali	s. Ferrosalze.
Elekrolytische Reduktion	s. Wasserstoff elektrolyt.
Ferrocyankalium	Spaltung von Ozoniden 310.
Ferrosalze *Wirkung 320*	(+ Kalk): Indigo → Leukoindigo 219. Isonitrosoindol → Aminoindol 292. Partielle Halogenentziehung 300. (+ Baryt, Natronlauge oder Ammoniak): Reduktion empfindlicher Nitroverbindungen zu Aminen 320f. Nitroaldehyde → Aminoaldehyde 321. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinderivate 351.
Formaldehyd	Nitrosodimethylanilin → Azoxydimethylanilin 342.
Formaldehydsulfoxylat	(Rongalit, Hyraldit) Spaltung von Azokörpern 354.
Glucose	s. Traubenzucker.
Hefegärung	CHO → CH_2OH 201, 204. CO → CHOH 209. CO·CO → CHOH·CHOH 218.
Hydrazin	(+ Natriumäthylat): CHO → CH_3 206. Azinfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. CO → CH_2 231. Nitrokörper → Amine 325. Diarylhydroxylaminoxyde → Diaryl-hydroxylamine und Diarylamine 341. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358.
Hydrazoverbindungen	Nitro- → Azoxyverbindungen 344.
Hydroschweflige Säure und Salze *Darst., Eigenschaft. u. Wirkungswert 219*	Farbstoffe → Leukobasen 195. Purpurin → Purpuroxanthin 197. Benzil → Benzoin 217. Indigo → Leukoindigo 219. Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen 222. Anthrachinon → Anthrahydrochinon 222. Indanthren → Dihydroindanthren 223. Benzanthron → Dihydrobenzanthron 224. Pyranthron → Tetrahydropyr. 224. Azinfarbstoffe →

	Leukoverbindungen 225. Triphenylmethanfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. Isatinanil → Isatinleukoanil 288. Oxime → Amine 291. Nitrokörper → Amine 323 f. Nitrosophenole → Aminophenole 323. Aliphatische Nitroverbindungen → Amine 327. Aminoxyde → Amine 331. Diazoniumsalze → Hydrazine 350. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 354. Azoverbindungen → Hydrazoverbindungen 354. Sulfochloride (Sulfinsäuren) → Disulfide 363. Disulfide → Mercaptane 363, 365. Diselenide → Selenophenole 366. Stibinsäuren → Stibinoverbinduugen 371. Phenylarsinsäuren → Arsenobenzole 370. Oxyphenylarsinsäure → Arsenophenol 370.
Hydroxylamin	Reduktion der Chinone 221. Azinfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. Hydroxylaminosäuren → Aminosäuren 330. Pseudonitrole → Ketoxime 334. Dinitrobenzole → Diacidinitro-dihydrobenzole 341. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358.
Indigweiß	Halogenindigo → Leukohalogenindigo 220.
Jodkalium od. Jodnatrium	Dibrompropionsäure → Acrylsäure 303. Bromalkoxy-hydurilsäure → Alkoxyhydurilsäure 307. Diarylhydroxylaminoxyde → Diarylstickstoffoxyde 341.
Jodwasserstoffsäure *Eigenschaften u. Darstellung 188*	CH_2OH → CH_3 188. CHOH → CH_2 191. Oxyfettsäuren → Fettsäuren 192 f. C(OH) → CJ → CH 194. Fluorane → Hydrofluoransäuren 195. Glycidverbindungen → Ungesättigte Verbindungen 199. Isatinchlorid → Indigo 228. CO → CH_2 230. Ketonsäuren → Oxysäuren → Fettsäuren 232. Bernsteinsäure → Buttersäure → (COOH → CH_3) 251. Ungesättigte → Gesättigte Säuren 268. Benzol → Methylpentamethylen 272. Jodhexamethylen → Methylpentamethylen 272. Halogenalkyle → Kohlenwasserstoffe 296. Jodfettsäuren → Fettsäuren 297. Jodbenzolcarbonsäuren → Benzolcarbonsäuren 298. Halogenpyridin-carbonsäuren → Pyridincarbonsäuren 304. (+ Phosphoniumjodid): Halogenierte Purine → halogenfreie Purine 305. Spaltung zwischen C und C 309 f. Zwischen C und O 312. Oxyaminoketone → Aminoketone 330. Spaltung von Azofarbstoffen 354. Arylsulfamide → Disulfide 362. Phenylarsinsäure → Phenylarsinjodür 369. p-Amino-(p-Oxy-)phenyl-arsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 370.
Jodwasserstoff und Phosphor	CH_2OH → CH_3 188, 282. CHOH → CH_2 190. Gluconsäure → Capronsäure, Oxysäuren → Fettsäuren 193. Hydroaromatische Oxysäuren → Hydroaromatische Säuren 193. Aminooxysäuren → Aminosäuren 193. C(OH) → CH in Alkoholsäuren 196. CHO → $CHCl_2$ → CH_3 205. Chinone → Hydrochinone 221. Anthrachinon → Anthron 223. Reduktion des Indanthrens 223. Flavanthren → Flavanthrinhydrat 224. Pyranthron → Pyranthren 224. CO → CCl_2 → CH_2 230. CO → CH_2 230, 233. Indanthren → Anthrazin 236. Diphenylhydantoin → Diphenylglyoxalon 238. COOH

	→ CH_3 251f. Olefine → Paraffine 255, 258. Ungesättigte → Gesättigte Säuren 267. Hydrierung des Anthracens 273, des Phenanthrens 273, Tetrahydrochinolins 274, Carbazols 274. Pyrrolin → Pyrrolidin 284. (+ PH_4J): Pyrrol → Pyrrolincarbons. 285. Halogenalkyle → Kohlenwasserstoffe 296. Ersatz des Halogens in Basen durch Wasserstoff 305. Spaltung zwischen C und C 309f. Reduktion von Nitroketonen zu Hydroxylaminderivaten 337. Dibenzylketon → Dibenzylmethanphosphinsäure 367. Benzarsinsäure → Benzarsinige Säure 369.
Jodwasserstoff u. schweflige Säure	Azokörper → Hydrazokörper → Benzidine 349. Disulfoxyde → Disulfide 365. Arsinsäuren → Arsinjodide bzw. -oxyde 369. Stibinsäuren → Stibinoxyde 371.
Kalihydrat	CHO → $CH_2OH(COOH)$ 203.
Kaliumamalgam	CO → CHOH 208.
Kaliumcuprocyanid	Ersatz der Diazogruppe durch H 357.
Kupfer	Thiobenzophenon → Tetraphenyläthylen 226. (+ H_2SO_4): α-Dianthrachinonyl → Helianthron 228. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff 298. (Eisenhaltig): Dibrompropionsäure → Acrylsäure 301. (+ Säure): NO_2 → NH_2 319.
Kupferwasserstoff *(Eigenschaften, Wertbestimmung 358)*	Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358.
Kupferzinkpaar (verkupfertes Zink) *Darstellung 254*	Pinakone aus ungesättigten Aldehyden 201. Acetylenverbindungen → Äthylenverbindungen 253f. C ⋮ C · C ⋮ C → CH : CH · CH : CH bezw. C ⋮ C · CH : CH 254. Jodide → Kohlenwasserstoffe 294. Abspaltung benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 301, 303.
Magnesium	Oxalsäure → Glyoxylsäure 241. Halogenverbindungen → Organomagnesiumverbindungen → Kohlenwasserstoffe u.a. 191,244,296. Herausnahme benachbarter Halogenatome 303.
Magnesiumamalgam	Acetaldehyd → Aldol → Butylenglykol 201. Aceton → Pinakon 211. o-Oxysäuren → o-Oxyaldehyde 241.
Magnesiumkupfer	Nitrile → Amine 250.
Mercaptane	Sulfinsäuren → Disulfide und Sulfhydrate 363.
Natrium	Camphylcarbinol → Dicamphyläthan 229. Acetylenalkohole → Äthylenalkohole 253. Entziehung benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 304.
Natrium und Alkohol (Äthyl-, Amyl- usw. Alkohol)	CH_2OH → CH_3, CH_2CN → CH_3 189. CHOH → CH_2 190f. $C(OCH_3)$ → CH 198. *enol*-Aldehydacetate → Alkohole 204. Oxymethylen-campher → Camphyl-glykol 205. CO → CHOH 207, 209f., 213. Aminoketone → cycl. Basen 215. α,β-ungesättigte Ketone → Gesättigte Alkohole 212f. Aro-

matische Ketone → Kohlenwasserstoffe 231. CS—CH_2 232. CO · NH → CH_2 · NH 233. Amidine → Aldehyde 249. Ester → Alkohole 247. Lactone → Glykole, Cumarin → Oxydihydro-zimtalkohol 247. Säureamide → Alkohole 248. Nitrile → Amine 250. Tetrolsäure → Crotonsäure 253. Propiolsäure → Propionsäure 253. (+ Methylalkohol): Tolan → Stilben (+ Äthylalkohol): → Dibenzyl 254. Terpenhydrochloride → Gesättigte Verbindungen (CH : CH → CH_2 · CHCl → CH_2 · CH_2) 256. Hydrierung konjugierter Doppelbindungen 256, 259. Ar · CH : CH → Ar · CH_2 · CH_2 258. Ringspaltung zwischen O und C 258. Ungesättigte → Gesättigte Acetale 261. Reduktion doppelt ungesättigter Säuren 268. Hydrierung des Diphenyls, Retens, Naphtalins, Anthracens, Phenanthrens 273, des Carbazols 274, des Naphtylamins 276, des Naphtols 277. Benzoësäure (u. Homologe) → Hexahydrosäuren 278. Hydrierung der Salicyl-, Anthranilsäure 279. Hydrierung des Pyridins und seiner Derivate 281 f. Chinolin (u. Derivate) → Tetrahydrochinoline 283. Pyrazol → Pyrazolin 285. CH : N → CH_2 · NH 284, 287. Oxime → Primäre Amine 291, 293. Ersatz des Halogens in Halogenphenolen durch Wasserstoff 299 f. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 308. Spaltung zwischen C und C 309, zwischen C und O 312. Nitroacetale → Aminoacetale 327. Oxyaminoxime → Diamine 330. Diselenide → Selenophenole 366. Ditelluride → Tellurophenole 366. CS → CH_2 367.

Natrium und Wasser (in feuchtem Äther oder Benzol) (+ Eisessig): CHO → CH_2OH 200. CO → CHOH 207, 213. Ketone → Pinakone 211, 212. α,β-ungesättigte Ketone → Gesättigte Alkohole 213. Diketone → Intramolekulare Pinakone 218. Acetylenalkohole → Aethylenalkohole 253. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 304.

Natriumäthylat s. Alkoholate.

Natriumamalgam (in alkal. od. neutraler Lösung) *Darstellung u. Wirkung 200* CHOH → CH_2 192. Indoxyl → Indol (C · OH → CH) 196. Enthydroxylierungen 199. Zuckerarten → Alkohole 201 f. Aromatische Aldehyde → Alkohole und Pinakone 202, 203 CO → CHOH 207, 209, 211 f. Ketone → Pinakone 207. α-,,β-ungesättigte Ketone → Alkohole 213. Aminoketone → Aminoalkohole 214 f. Spaltung zwischen N und C 214 f. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 216. Furil → Furoin 217. Diketone → Disekundäre Alkohole 218. Diketone → Intramolekulare Pinakone 218. Benzoin → Hydrobenzoin 226. CO → CH_2 233. CO · NH → CH_2 · NH 234. (+ Borsäure): o-Oxysäuren → o-Oxyaldehyde 241. Oxalester → Glyoxylsäureester 241. COCl → CHO 241. Aminosäureester → Aminoaldehyde 243. COOH → CH_2OH 240. Säureanhydride → Alkohole 245. Nitrile → Amine 250. Terephtalsäure → Toluylsäure 251. C : C · C : C → CH_2 · CH : CH · CH_2 → CH_2 · CH_2 · CH_2 · CH_2 254. C : C → CH ·

CH 258. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 263. α,β-ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 266. Hydrobromide und Hydrojodide ungesättigter Säuren → Gesättigte Säuren 266, 267. Reduktion ungesättigter Säuren mit konjugierten Doppelbindungen 268. Hydrierung der Phtalsäuren 280. Pyrazolincarbonsäuren → Pyrazolidincarb. 285. CH : N → $CH_2 \cdot NH$ 287, 288f. Semicarbazone → Semicarbazide 289. Oxime → Amine 291f. Ersatz des Halogens durch Wasserstoff 297f. Entfernung benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 301. NCl → NH 307. Spaltung zwischen C und C oder C und N 310f. Nitrophenylarsinsäure → Aminophenylarsinsäure 324. NO → NH_2 324. Isonitraminessigsäure → Hydrazinessigsäure 328. (+ Aluminiumsulfat): Aliphatische Nitrokörper → Hydroxylamine 332. Nitrokörper → Oxime 332. Nitrolsäuren → Azaurolsäuren 333, 334, 346. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 343. NO_2 → N : N 345. N : N → $NH \cdot NH$ 348. Normale und Iso-diazotate → Phenylhydrazine 351. Diazoessigester → Hydrazinoessigester 351. Sulfochloride → Sulfinsäuren 361. Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff 362. Disulfide → Mercaptane 365. Nitrophenylarsinsäure → Aminosäure 368. p-Aminophenylarsinoxyd → Dihydroxy-diamino-arsenobenzol 370. Arsinoxyde → Arsenobenzole 370.

Natriumamalgam (in saurer Lösung) CH_2OH → CH_3 189. Lactone und Oxysäuren → Fettsäuren 192. CHO → CH_2OH 199. Aminoaldehyde → Aminoalkohole 202. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 216. Pentonsäuren, Hexonsäuren u. a. → Pentosen, Hexosen u. a. 242. Aminosäureester → Aminoaldehyde 243. Imidoäther → Aldehyde 243. COOH → CH_2OH 245. COCl → CH_2OH 245. Anhydride → Lactone 246. Säureamide → Alkohole 248. Amidine → Amine 249. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 263. α,β-ungesättigte Ketone → Bimolekulare Diketone 263. Reduktion des Phloroglucins und Resorcins 278. Phenylhydrazone → Primäre Amine 290. Oxime → Primäre Amine 291. Hydroxylamine → Amine 329.

Natriumammonium Acetylen → Äthylen 253.

Natriumamylat CO → CHOH 210. Anthrachinon → Anthrahydrochinon 223. Zimtsäure → Hydrozimtsäure 266. Aldime → sek. Basen 288. Azo- → Hydrazoverbindungen 349.

Natriumdisulfid s. Schwefelnatrium.

Natriumhydrosulfit s. Hydroschweflige Säure.

Natriumsulfhydrat s. Schwefelnatrium.

Natriumsulfit s. Schwefligsaure Salze.

Nickel s. Wasserstoff.

Palladium	s. Wasserstoff und Zinkpalladium.
Phenylhydrazin *Wirkung, 325 Darstellung 350*	Alloxan → Alloxantin 212. Reduktion der Chinone 221f. Thiazinfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. Nitro- und Nitrosoverbindungen → Amine 325. NO_2 → NHOH 325. Diarylhydroxylamin-oxyde → Diarylhydroxylamine und Diarylamine 341. Nitrosodimethylanilin → Azoxydimethylanilin 342. Azo- → Hydrazoverbindungen 348. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 354. p-Amino (p-Oxy-) phenylarsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 370. Arsanthrenchlorid → Arsanthren 372.
Phosphoniumjodid *Darstellung, Eigenschaften 272*	(s. auch Jodwasserstoff). Benzolhomologe → Hydrierte Benzole 272. (+ HJ): Sulfamide → Mercaptane 361. Benzaldehyd → Benzylphosphinsäure 367.
Phosphor (amorph. od. gelb)	Purpurin → Purpuroxanthin 198. (+ Jod + H_2O): CO → CH_2 230. (+ Wasser oder Säure): Nitroverbindungen → Amine 326. (+ Alkali): Nitroverbindungen → Azoxy-, Azo-, Hydrazobenzole 326. (+ HCl unter Druck): Nitrobenzol → p-Chloranilin 326.
Phosphorige Säure	Phenylarsinsäure → Arsenobenzol 368. Phenylarsenoxyde → Arsenobenzole 370. Diphenylarsinsäure (Diphenylarsenoxyd) → Phenylkakodyl 372.
Phosphortribromid	Pyrazolone → Pyrazole 238. Desoxybenzoin → Stilben ($CO \cdot CH_2$ → CH : CH) 239. o-Oxydiphenylessigsäurelacton → Phenylcumaron 239. Carbostyril → Chinolin 239.
Phosphortrichlorid	Arsinsäuren → Chlorarsine bzw. Arsinoxyde 369. Kakodylsäure → Kakodylchlorid 369.
Phosphortrisulfid und -pentasulfid *Darst. 197, 238*	Phenole → Kohlenwasserstoffe 197. Bernsteinsäureanhydrid → Thiophen 238. Pyrazolone → Pyrazole 238. Triazolone → Triazole 238.
Phosphorpentachlorid	Furoxane → Furazane 341. Diphenylsulfoxyd → Monochlordiphenylsulfid 364.
Platin	s. Wasserstoff.
Salzsäure	Rückbildung sekundärer Amine aus Nitrosaminen 329. Benzolselenosäure → Benzolseleninsäure 361.
Schwefel	Sulfone → Sulfide 364.
Schwefelalkali	(Schwefelkalium): Disulfide → Mercaptane 365. (Schwefelnatrium): Indophenole → Diphenylamine 225. Nitranilino-anthrachinon → Anthrachinon-dihydrophenazin 229. NO_2 → NH_2 314. Nitro- → Azoxyverbindungen 344. Sulfochloride → Sulfinsäuren 361. Sulfensäuren → Mercaptane 364. Disulfide → Mercaptane 365.
Darstellung → u. Best. 314	(Natrium- oder Kaliumsulfhydrat): NO_2 → NH_2 314. Partielle Reduktionen 314. Aminoxyde → Amine 331. Pseudonitrole → Ketoxime 334. NO_2 → NHOH 335.
Darstellung → 315	(Natriumdisulfid Na_2S_2): NO_2 → NH_2, auch partielle Reduktionen 314f. Nitro- → Azo- und Azoxyverbindungen 344.

Schwefelammonium (Ammoniumsulfhydrat) (Polysulfide)	Dinitrofluoran → Dinitrohydrofluoransäure 195. Triphenylmethanfarbstoffe → Leukobasen 195. Carbindigo → Leukocarbindigo 220. Isatinchlorid → Indigo 228. Isatinanilid → Indigo und Indoxyl 228. Champherchinon → Campher 232. Isatin-2-anil → Indoxyl 288. Bromdinitromethan → Dinitromethan 300. NO_2 → NH_2 313. Teilreduktion von Polynitrokörpern 313. Nitrosophenole → Aminophenole 314. (Polysulfide): Nitrobenzylalkohole → Aminobenzaldehyde 321. NO_2 → NHOH 335. Azo- → Hydrazoverbindungen 348. Diazomethane → Hydrazone 352. (Polysulfide): Azokörper → Amine 353. Tetrazoliumsalze → Formazylverbindungen 356. Spaltung von Formazylverbindungen 355, 356. Rhodanide → Disulfide 366.
Schwefelmetalle	(Schwefeleisen, Schwefelzink u. a. + Natronlauge): Nitro- → Azoxyverbindungen 344.
Schwefelsesquioxyd	(+ Schwefelsäure): NO_2 → NHOH 335.
Schwefelwasserstoff	CO → CHOH 210. Alloxan → Alloxantin 212. Chinone → Hydrochinone 222, 224. NBr → NH 307. Nitroaldehydrazone → Arylhydrazoaldoxime 332. Oxazaurolsäure → Hydrazoformoxim 333. Azo- → Hydrazoverbindungen 349. Seleninsäuren → Selenophenole 361. Sulfinsäuren → Disulfide 363. Disulfide → Mercaptane 365. Nitrophenylarsinsäure → Aminophenylarsensulfid 368. Triphenylstibinhydroxyd → Triphenylstibin 373.
Schweflige Säure (u. Salze; vgl. auch schwefligs. Salze)	Chinone → Hydrochinone 221. Brom-alkoxyhydurilsäure → Alkoxyhydurilsäure 307. Spaltung von Ozoniden 310. NO_2 → NH_2 324. Oxyamidoxime → Amidoxime 330. Azo- → Hydrazoverbindungen → Benzidine 349. Sulfon- → Sulfinsäuren 360. Seleninsäuren → Selenophenole 361. p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 370. Sek. Stibinsäuren → sek. Stibinoxyde 372.
Schweflige Säure und Ameisensäure	(= Hydroschweflige Säure): Indigosulfosäure → Leukoindigosulfosäure 220. Nitrokörper → Amine 323.
Schweflige Säure	+ **Jodwasserstoff** s. Jodwasserstoff.
Schwefligsaure Salze	NCl → NH 307. Diazoniumsalze → Hydrazine 350. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinverbindungen 352. Sulfochloride → Sulfinsäuren 360.
Titantrichlorid und -sulfat	Indigo → Leukoindigo 220. Thioindigorot → Leukoverbindung 220. Chinon → Hydrochinon 221. Azinfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. Ungesättigte Säuren → Gesättige Säuren 268. NO_2 → NH_2 325. Dinitro- → Nitroaminoverbindungen 325. Spaltung von Azoverbindungen in Amine 354.
Traubenzucker	(+ Alkali): Indigo → Leukoindigo 219. Reduktion der Indophenole 225. NO_2 → NHOH 335. Nitro- → Azoxykörper

344. Disulfide → Mercaptane 365. Diselenide → Selenophenole 366.

Unterphosphorige Säure CHOH → CH_2 191. (+ Kupfer): NO_2 → NH_2 326. Arsinsäuren → Arsenobenzole 368, Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 358. (+ ClH): Kakodylsäure → Kakodylchlorid 369. (+ HJ): Dinitro-dioxyarsinsäure → Diamino-dioxyarsenobenzol 371. Sek. Arsinsäuren → Diarsine 372.

Wasserstoff u. Katalysatoren

1. Nickel Darstellg. des Nickelkatalysators 269 Katalysatorträger 269

Tolyl-isopropylalkohol → Menthan 191. CHO → CH_2OH 201. Oxymethylencampher → Camphylcarbinol 205. CO → CHOH 208. CO → CH_2 230f. Ketonsäuren → Oxysäuren 217. Diketone → Glykole 217, 218. Säurechloride → Aldehyde 242. Farbstoffe → Leukoverbindungen 220. Phtalsäureanhydrid → Phtalid 246. — $CO \cdot NH_2$ → $CH_2 \cdot NH_2$ 248. Nitrile → Amine 250. Acetylen → Äthan 252f. CH : CH → $CH_2 \cdot CH_2$ 255ff. Ungesättigte Aldehyde → Gesättigte Aldehyde 262. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone → Gesättigte Alkohole → Kohlenwasserstoffe 264. Ungesättigte Ester → Gesättigte Ester 269. Ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 269f. Hydrierung des Benzols und seiner Derivvate zu Cyclohexanen 274f., des Naphtalins, Anthracens 274f., Anilins, Naphtylamins 276, Phenols zu Cyclohexanol und Cyclohexanon 277. Phenole → Benzol 277. Pyrrol → Pyrrolidin 284. Indol → o-Toluidin 285. Furfurol → Methylfuran, Tetrahydromethylfuran und Methylpropylcarbinol 285. Furan → Tetrahydrofuran und Butylalkohol 286. Red. von Aldimen und Anilen 287f. Ersatz des Halogens in aliphatischen Verbindungen und Benzolderivaten durch Wasserstoff 297, 300. Nitrobenzol → Anilin (Hexahydroanilin) 322f. NO_2 (aliphatisch) → NH_2 323. Reduktion von Aldazinen und Ketazinen 355.

2. Kupfer (Kupferoxyd)

Acetylen → Äthan 252. CH : CH → $CH_2 \cdot CH_2$ 255. Hydrierung endständiger Äthylenbindungen 257. Ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 269. Nitrokörper → Amine (Azoverbindungen) 322.

3. Metalle im allgemeinen (Blei, Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Silber): COOH → CHO 240.

4. Palladium oder Platin Darstell. v. kolloid. Palladium 271, von Palladiummohr 280, von Platinschwarz 260, d. Katalysatorträgers 270

CHO → CH_2OH 200, 204. Hexosen → Hexite 202. *enol*-Aldehyd-acetate → Alkohole 204. : CHOH → CH_3 205. CO → CHOH 208. Aminoketone → Aminoalkohole 209, 214. ω-Nitrostyrol → Diphenyldinitrobutan 228. CO → CH_2 233. Säurechloride → Aldehyde 241f. Nitrile → Amine 250. Acetylen → Äthylen → Äthan und Derivate 252f. Tolan → Isostilben (Stilben) 254. Phenylacetylen → Styrol → Äthylbenzol 254. Olefine → Paraffine und Derivate 254f. Hydrierung von Terpenderivaten 257. Hydrierung von Allyl- und Propenylverbindungen 258. Un-

gesättige Alkohole → Gesättigte Alkohole 260. Ungesättigte Aldehyde → Gesättigte Aldehyde → gesättigte Alkohole 262. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 264. Tropilen → Suberon, Granatal → Cyclo-octanon 265. Ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 261, 270f. Phenanthren → Dihydro- bezw. Tetrahydrophenanthren 275. Hydrierung von Benzol und Derivaten 274ff., von Anilin 276. Benzoësäuren → Hexahydrobenzoësäuren 279. Hydrierung von Amino- und Oxybenzoësäuren 279. Von 2-bas. Säuren 280f. Von Benzaldehyd und Benzophenon 281. Von Pyridin und dessen Carbonsäuren 282f. Colchicin → Tetrahydrocolchicin 284. Pyrrol → Pyrrolidin und Derivate 284. Indol → Dihydroindol 285. Hydrierung von Furanderivaten 286. Ungesättigte Amine → Gesättigte Amine 286. Anile → sekundäre Amine 288. Oxime → Amine 291f. Isonitrosoketone → Aminoalkohole 293. Ersatz von Halogen durch H 298, 299, 306, 308. Esterspaltungen 312. Spirocyclan → Äthyltrimethylen 310. $NO_2 \rightarrow NH_2$ 323. Nitroalkohole → Aminoalkohole 323. NO → NHOH 334. Spaltung von Diazomethanen 352. Benzoperoxyd → Benzoësäure 359.

5. Chromsalze (+ Zink und Säure): Acetylen → Äthylen 253.

6. Silber oder Gold $NO_2 \rightarrow NH_2$ 323.

Wasserstoff, elektrolytisch CHOH → CH_2 190. CHO → CH_2OH 200. Glyoxylsäure → Weinsäure 201. Aldol → Butylenglykol 202. Benzaldehyd → Hydrobenzoin 203. CHO → CH_3 206. CO → CHOH 208. Ketone → Pinakone 211f. β-Aminoketone → Aminoalkohole 215. Pyridin → Dipiperidyl 229. Ketone → Kohlenwasserstoffe 232. $CO \cdot NH \rightarrow CH_2 \cdot NH$ 234f. Glycinanhydrid → Aminoaldehyd 235. Oxalsäure → Glyoxylsäure 241. Oxalsäure → Glykolsäure 249. Lactone → Glykole 247. $COOR \rightarrow CH_2 \cdot O \cdot R$ 249. Säuren → Alkohole 249. Ketonsäuren → Kohlenwasserstoffe 251. Acetylen → Äthylen → Äthan 252. Ungesättigte → Gesättigte Säuren 267. Phenol → Cyclohexanol und Cyclohexan 278. Hydrierung des Pyridins 281. Cinchonin → Dihydro-desoxycinchonin 283. Indol → Dihydroindol 285. Aldime → Amine, Hexamethylentetramin → Methylamin, Benzalanilin → Benzylanilin usw. 287. Phenylhydrazone → Primäre Amine 290. Reduktion von Oximen → Amine 292. Partielle Halogenentziehung 300. Spaltung zwischen C und N 311. Nitramine → Hydrazine 328. Aliphatische NO_2-Verbindungen → NHOH- und NH_2-Verbindungen 331. Nitrokörper → Aminophenole 322, 338. Aromatische Nitrokörper → Hydroxylamine und Aldoximphenyläther 338. Nitroverbindungen → Chloraniline 339. $NO_2 \rightarrow NO$ 340. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 344. $NO_2 \rightarrow N : N$ 346. Nitro- → Hydrazoverbindungen 347. Azokörper → Amine 353. Sulfo-

	chloride → Sulfinsäuren 361. Abspaltung von Sulfogruppen 362. Sulfoxyde → Sulfide 364. Disulfide → Mercaptane 366. Rhodanbenzol → Thiophenol 366. Arsinsäuren → Arsine 371. Kakodylsäure → Kakodyl 371.
Wasserstoff, elektrolytisch, u. Katalysatoren	
1. Blei	(Metallisch oder in alkalischer Lösung): Nitro- → Azokörper 346. Nitro- → Hydrazoverbindungen 347.
2. Kupfer	NO_2 → NH_2 322.
3. Titansalze	$NO_2(NO)$ → NH_2 322, 326. Azoverbindungen → Hydrazoverbindungen → Benzidine 349.
4. Vanadintrioxyd	Partielle Reduktion von Nitrokörpern 322. Azo- → Hydrazoverbindungen → Benzidine 350.
5. Zinksalze	NO_2 → NH_2 322.
6. Zinn	Nitrobenzole → Amine 322. Dinitrokörper → Diamine 322. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 352.
Wasserstoffsuperoxyd	Reduktion von Chinonen 221.
Zink (Zinkstaub, Zinkspäne) *Wertbestimmung 319*	Cuminalkohol → Cymol 189. Tertiäre Alkohole → Kohlenwasserstoffe 194. Phenole → Kohlenwasserstoffe (Enthydroxylierungen) 196. Benzophenon → Tetraphenyläthylen 226. Phtalsäureanhydrid → Diphtalyl 228. Anthrachinon → Anthracen 236. Alizarin → Anthracen 236. Dioxynaphtochinon → Naphtalin 236. Chinone → Kohlenwasserstoffe 236. Indanthren → Anthrazin 236. CO·CH → CH:CH 237. CO·NH → CH:N 237. Jodide → Kohlenwasserstoffe 295. Herausnahme benachbarter Halogenatome 301ff. Jodpurine → Purine 306. Halogenpyrimidine → Pyrimidine 306. NCl → NH 307. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 307. Spaltung zwischen C und C 309. NO_2 (aliphatisch) → NHOH 331. NO_2 → :NOH 332. NO_2 (aromatisch) → NHOH 334, 335. Diaryl-hydroxylamin-oxyde → Diarylstickstoffoxyde 341. N:N → NH·NH 348. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 352. Sulfochloride → Sulfinsäuren 360 → Mercaptane 361. Disulfide → Mercaptide 365.
Zinkstaub und Acetanhydrid	Benzoin → Stilbendiol-acetat 217. Indigo → Diacetylindigweiß 220. Anthrachinon → Diacetylanthrahydrochinon u. a. 222.
Zinkstaub und Acetylchlorid	Benzaldehyd → Hydrobenzoinacetat 203. Fluorenon → Dibiphenylenäthylen nebst Pinakonacetat 226.
Zinkstaub und Alkali (auch alkoholisches Alkali	Arylphtalide → Diphenylmethancarbonsäuren 191. Phtaleïne → Phtaline 195. Fluoran → Hydrofluoransäure 195. CO → CHOH 209f. Ketone → Pinakone 212, 219. Pyridylketone → Pyridylalkohole 215. Indigo → Indigweiß 219. Anthrachinon → Anthrahydrochinon und Dianthranol 222,

Natrium-äthylat, Kalk)	227. Flavanthren → Di-, Tetra-, Hexahydroflavanthrenhydrat 224. Benzanthron → Dihydrobenzanthron 224. Triphenylmethanfarbstoffe → Leukoverbindungen 225. Benzoylbenzoësäuren → Benzylbenzoësäuren 233. Thioanilide → Aldehyde 244. Phtalimid → Phtalid 246. α, β-ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 262. Cumarin → Melilotsäure 266. Aldime → Sekundäre Basen 288. Isonitroso-campher → Aminocampher 293. Ersatz des Halogens in Säuren durch Wasserstoff 298. Jodthioxen → Thioxen 305. NO_2 → NH_2 319. Isonitrokörper → Oxime 333. NO_2 → N : N 345. → NH·NH 347. Azomethan → Hydrazomethan 348. Norm. und Iso-diazotate → Phenylhydrazine 351. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinderivate 351. $CH(SR)_2$ → CH_3 363. Diselenosalicylsäure → Selenosalicylsäure 366.
Zinkstaub und Ammoniak	CO → CHOH 210. Anthrachinon → Dihydroanthranol → Anthracen und Analoga 223, 236. Alizarin → Dioxanthranol 224. CO → CH_2 233. Nitrosophenole → Aminophenole 320. NO_2 → NHOH 337. NO_2-verbindungen → Azoxykörper 343.
Zinkstaub und Bisulfit	s. Hydroschweflige Säure.
Zinkstaub und Chlorcalcium od. Chlorammonium	Indigo → Leukoindigo 220. Phtalsäureanhydrid → Diphtalyllactonsäure 246. N(OH) → NH 330. NO_2 → NHOH 331, 334. o-Nitro-phenylglyoxylsäure → Anthroxansäure 337. Phenylnitramin → Isodiazobenzol 340.
Zink und Eisessig oder Essigsäure	Triphenylcarbinol → Triphenylmethan 194. Triphenylmethanfarbstoffe → Leukobasen 195. Oxythionaphten → Thionaphten 196. C(OH) → CH 197. CHO → CH_2OH 199f., 202f. Osone → Ketonzucker 202. Pinakonbildung bei Phtalaldehyd 203. $CHCl_2$ → CH_3 205. Fettaromatische und aromatische Ketone → Pinakone 212. Bas. Ketone → Carbinole 215. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 217. Diketone → Ketonalkohole → Pinakone 218. Oxyanthrachinon → Oxyanthrahydrochinon 223. Anthrachinon → Anthron 223. Phenanthrenchinon → -hydrochinon 224. Diphenylchinomethan → Oxytriphenylmethan 225. Xanthon → Dixanthylen 226. Dimethylaminobenzophenon → Pinakon 227. Michlers Keton → Methan 231. Säureanhydride → Lactone 246. COOR → CH_2OH 248. Nitrile → Amine 251. COOH → CH_3 in der Pyridinreihe 252. Aromatische Acetylene → Styrole 253. Phenylpropiolsäure → Zimtsäure 253. Acetylendicarbonsäure → Bernsteinsäure 253. Acetylenalkohole → Äthylenalkohole 253. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 262. Dehydrocamphersäure → Camphersäure 266. Pyrrol → Pyrrolin 284. Aldime → sek. Basen 288. Phenylhydrazone → Primäre Amine 290. Oxime → Primäre Amine 292. Nitrosochloride → prim.

	Amine 294. $CHCl_2 \rightarrow CH_3$ 296. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff 296. Herausnahme benachbarter Halogenatome (bzw. Acyl) ohne Ersatz 301 f. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 308. Spaltung von Ozoniden 310. $NO \rightarrow NH_2$ 315. Ungesättigte Nitrokörper → Hydroxylverbindungen oder Ketone 317. Reduktion von Dinitrokörpern zu Oximen und Aminen 327. Nitrosamine → Hydrazine 327 f. Nitramine → Hydrazine 328. NO_2 (aliphatisch) → NHOH 331. $NO_2 \rightarrow$: NOH 333. $NO_2 \rightarrow$ NHOH 337. o-Nitrophenol → o-Nitrosophenol 340. Dioximperoxyde (Furoxane) → Dioxime 340. Nitro- → Azoxyverbindungen 344. Nitrobenzoëester → Hydrazoester, Nitrobenzol → Azobenzol 347. Azo- → Hydrazoverbindungen 348. Diazoniumsalze → Hydrazine 350. Diazoamidoverbindungen → Hydrazine 351. Diazoessigester → Glykokollester 351. Benzaldazin → Dibenzylamin 355. Diäthylperoxyd → Alkohol 359. Formaldehydbisulfit → Sulfoxylat 360. Sulfoxyde → Sulfide 364. Disulfide → Mercaptane 365.
Zinkstaub und Jodwasserstoff	(+ Eisessig): CHOH → CHJ → CH_2 190. Aminoaldehyde → Aminoalkohole 202. Aminoketone → Aminoalkohole 215. (+ Eisessig): Jodide → Kohlenwasserstoffe 296. Bromnitrodurol → Aminodurol 298. Ersatz des Halogens in halogenierten Basen 306 f.
Zink und Salzsäure	CHOH → CH_2 bei Ketonalkoholen 192, 225. m-Nitrobenzaldehyd → m-Toluidin 205. (Amalgamiert): CHO → CH_3 206. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 217. Triphenylmethanfarbstoffe → Leukoverbindungen 216 f., 225. Diketone → Pinakone 219. (Amalgamiert): CO → CH_2 231 f. COCl → CH_2OH 245. Nitrile → Amine 250. Bromhexamethylen → Hexamethylen 272. Chinaldin → Dihydrochinaldin 283. Homologe Pyrrole → Pyrroline 284. Indole → Hydroindole 285. Oxime → Amine 291. Teilreduktion von Polyhalogenverbindungen 300. Chlorindazol → Indazol 305. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen 308. $NO_2 \rightarrow NH_2$ 315. Nitrobenzole → Chlorhaltige Basen 318. Hydroxylamine (Aminoxyde) → Amine 329, 331. Seleninsäuren → Selenophenole 361. Sulfinsäuren → Thiophenole 361, 364. $CSNH_2 \rightarrow CH_2 \cdot NH_2$ 367.
Zink und Schwefelsäure	C(OH) → CH 198. α-Diketone → Ketonalkohole 217. Aromatische Ketone → Kohlenwasserstoffe 231. α-,β-ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 266. $NO_2 \rightarrow$ NHOH 337. Formazylwasserstoff → Phenylhydrazin + Formylphenylhydrazid 355. Sulfochloride → Mercaptane 361. Sulfinsäuren → Thiophenole 363. Sulfoxyde → Sulfide 364. Disulfide → Mercaptane 365.
Zinkamalgam	(+ Aluminiumsulfat): $NO_2 \rightarrow$ NHOH 335. Primäre Arsinsäuren → Arsine 371. Sekundäre Arsinsäuren → Sekundäre Arsine 372.

Zinkpalladium *Darstellg. und Verwendg. 295*

CHOH → CHJ → CH_2 192. Phenanthren → Tetrahydrophenanthren 275. Jodide → Kohlenwasserstoffe 295.

Zinkplatin

(+ Alkohol und Säure): Dimethylchlorarsin → Dimethylarsin 373.

Zinn u. Säure *Wirkungswert 315*

Triphenylcarbinol → Triphenylmethan 194. Anthrachinone → Anthrone 223, 224. Benzoin → Hydrobenzoin 225. Dimethylaminobenzophenon → Tetramethyl-diaminotetraphenyläthylen 227. Analoga 227. Anthrachinon → Anthrachinonpinakon → Bianthryl 227. α-Dianthrachinonyl → Helianthron 228. β-Naphtochinon → Dinaphtyldihydrochinon 229. Analoge Reduktion des amphi-Naphtochinons 229. Phtalimid → Phtalimidin 234. Nitrile → Amine 251. Indole → Hydroindole 285. Ersatz des Halogens in Basen durch Wasserstoff 304. NO_2 → NH_2 315, 317, 320. Nitrosamine → Sekundäre Amine 329. Dimethylanilinoxyd → Dimethylanilin 330. $C(NO_2)_2$ → C:NOH und CH·NH_2 333. Nitrolsäuren → Fettsäuren 334. o-Nitroacetophenon → Methylanthranil 337. Spaltung von Azokörpern 353. Sulfochloride (Diulfide) → Mercaptane 362, 365. Triphenylarsinhydroxyd → Triphenylarsin 373.

Zinnchlorür *Wirkungswert* (auch in ätherischer Lösung) 315f.

p-Nitromandelsäure → p-Amino-phenylessigsäure 193. Alloxan → Dialursäure 211 → Alloxantin 211f. Benzoin → Hydrobenzoin 217. Benzil → Hydrobenzoin 217, 226. Chinone → Hydrochinone 221, 224. Indamine, Oxazine, Thiazine, Phenazine → Leukoverbindungen 225. COOH → CHO in äther. Lösung 245. Isonitrosoketone → Aminoketone und Aminoalkohole, Dioxime → Diamine, Ketoxime → Ketimine 293f. Aminohydurilsäure → Uramil + Barbitursäure 310. Teilreduktion von Nitrogruppen in Polynitroverbindungen 313. NO_2 → NH_2 315—317. (In Eisessig): NO_2 → NH_2 316. Nitrobenzole → Chlorhaltige Basen 317. Aliphatische Nitroverbindungen → Hydroxylamine 327, 331. Primäre und sekundäre Nitrokörper → Oxime (Aldehyde, Ketone) 332. Nitro- → Azoxyverbindungen 344. Phenazinoxyd → Phenazin 347. Azobenzol → Benzidin 349. Diazoniumsalze → Phenylhydrazine 350. (In ätherischer Lösung): Diazobenzolimid → Phenyltriazen 351. Triazoverbindungen → Aminoverbindungen 351. Spaltung von Azokörpern zu Aminen 352f. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 357. Sulfochloride → Sulfinsäuren 360. p-Aminophenylarsinsäure → Diaminoarsenobenzol 370. Stibinsäuren → Stibinoxyde 371.

Zinnoxydulnatron

C(OH) → CH in Anthrachinonderivaten 197. Indigo → Indigweiß 219. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff 300. NO_2 → NHOH 335. Nitro- → Azoverbindungen 345. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 357.

Katalyse[1])

bearbeitet von

Hans Meerwein in Bonn.

(Mit 10 Abbildungen.)

A. Allgemeiner Teil.

I. Definition und Gesetze der Katalyse.

Katalysatoren sind Stoffe, welche, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, durch ihre Anwesenheit die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion erhöhen. Den Vorgang der Reaktionsbeschleunigung selbst bezeichnet man als Katalyse[2]). Negative Katalysatoren, d. h. Stoffe, die durch ihre Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion herabsetzen, scheinen nicht zu existieren. Die gelegentlich beobachtete Verlangsamung einer Reaktion durch Zusätze ist auf die Vernichtung positiver Katalysatoren durch den betreffenden, verlangsamend wirkenden Katalysator zurückzuführen[3]).

Die Katalysatoren können fest, flüssig, kolloidal gelöst oder gasförmig sein. Je nachdem die reagierenden Stoffe und der Katalysator ein physikalisch und chemisch gleichartiges Gemenge darstellen, oder der Katalysator mit den reagierenden Stoffen sich nicht mischt, unterscheidet man homogene und heterogene Katalysen.

Die Menge des Katalysators ist meist zu der Menge der umgewandelten Substanzen verschwindend klein. So wird nach K. A. Hofmann[4]) die Oxydation einer 2%igen Anilinlösung durch Chlorsäure noch durch 0,000000016 g Osmiumtetroxyd pro ccm merklich beschleunigt. In einzelnen

---

[1]) Vgl. Ostwald, Über Katalyse, Leipzig 1902; Z. El. *7*, 995 (1901). W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe, Stuttgart 1906; G. Woker, Die Katalyse in „Die chemische Analyse", Bd. XI und XII, Stuttgart 1910; Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1914; Abel, Über Katalyse, Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913, II, 324; Z. El. *19*, 933 (1913), daselbst ausführliche Literaturzusammenstellung über die Theorie der Katalyse; Bredig, Artikel „Katalyse" in Ullmannn, Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. *6*, 665. [2]) Vgl. auch Bredig, Z. El. *9*, 735 (1903).

[3]) Titoff, Ph. Ch. *45*, 641 (1903). [4]) B. *46*, 1659 (1913).

Fällen kann allerdings die erforderliche Katalysatormenge recht erheblich sein, vor allem, wenn derselbe im Verlaufe der Reaktion durch sekundäre Vorgänge verbraucht wird. Ein Beispiel hierfür bildet die Friedel-Craftssche Reaktion, wo das Aluminiumchlorid von den Reaktionsprodukten in Form von Doppelverbindungen gebunden und damit unwirksam gemacht wird.

Bei Katalysen im homogenen System nimmt der Einfluß des Katalysators auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Katalysatorkonzentration zu und zwar ist die Geschwindigkeitserhöhung der Katalysatorkonzentration annähernd proportional[1]).

Bei heterogenen Katalysen spielt sich die Reaktion lediglich an der Trennungsfläche der reagierenden Phasen ab. In diesem Falle wächst die Katalysatorwirkung mit der Größe der Grenzfläche, bei festen Katalysatoren also proportional der Größe ihrer wirksamen Oberfläche. Eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche läßt sich in vielen Fällen zweckmäßig durch Niederschlagen des Katalysators auf indifferente Stoffe, sog. Kontaktträger, erzielen. Bei kolloidaler Verteilung des Katalysators nähern sich die heterogenen Katalysen den homogenen Katalysen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysen im heterogenen System wird jedoch nicht nur von der Größe der Trennungsfläche bestimmt, an der sich die eigentliche chemische Reaktion meist mit sehr großer Geschwindigkeit abspielt, sondern in weit höherem Grade durch die Geschwindigkeit, mit der die reagierenden Bestandteile zur Grenzfläche hindiffundieren. Die Geschwindigkeitsmessungen bei heterogenen Katalysen beziehen sich daher im allgemeinen nicht auf die wahre Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auf Diffusionsvorgänge. Die mechanische Durchrührung ist daher bei heterogenen Katalysen im Gegensatz zu den Katalysen im homogenen System von hervorragendem Einfluß[2]).

Bei heterogenen Katalysen beobachtet man häufig die Erscheinung, daß die Katalysatorwirkung nach kurzer Zeit erlahmt und schließlich ganz erlischt. Diese Erscheinung beruht auf einer Verkleinerung der wirksamen Oberfläche, die entweder durch Zusammenbacken der Katalysatorteilchen, durch Bedecken derselben mit Staub, Kohle, Harz usw. oder durch chemische Veränderung der Oberfläche durch sog. Kontaktgifte, die als Verunreinigungen in dem Reaktionsgemisch enthalten sind, erfolgt. Als solche sind Schwefel-, Arsen- und Phosphorverbindungen, sowie die Halogene besonders gefürchtet. Die Menge von Verunreinigungen, die eine Vergiftung des Katalysators herbeiführen können, ist meist außerordentlich gering und ihre vollständige Beseitigung, von der häufig allein der Erfolg der Katalyse abhängt, bereitet oft große Schwierigkeiten. Zuweilen gelingt es, die Giftwirkung der Verunreinigungen durch Zusätze zum Katalysator aufzuheben oder doch zu verringern.

[1]) Diese Beziehung kann häufig kompliziert und damit weniger durchsichtig werden. So setzt sich die katalytische Wirkung der Säuren bei vielen Reaktionen zusammen aus der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen und des nichtionisierten Säureanteils, deren Verhältnis sich mit steigender Konzentration ändert. In diesen und ähnlichen Fällen kann naturgemäß obige Gesetzmäßigkeit verwischt werden.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie, 8—10. Aufl. 1921, S. 660.

Da der Katalysator bei seiner Wirkung keine Arbeit leistet[1]), kann er bei umkehrbaren Prozessen keinen Einfluß auf das schließliche Gleichgewicht der von ihm katalysierten Reaktion ausüben, sondern nur die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts, allerdings oft in hervorragendem Maße, vergrößern. Hieraus folgt, daß bei umkehrbaren Prozessen derselbe Katalysator die Reaktion nicht nur in einer Richtung, sondern auch in der umgekehrten Richtung beschleunigen muß.

Eine allgemeingültige Erklärung sämtlicher katalytischer Erscheinungen läßt sich nicht aufstellen, da die Ursachen der Reaktionsbeschleunigung durch Kalalysatoren zweifellos verschieden sind. Bei homogenen Katalysen besitzt die Annahme einer vorübergehenden Bildung mehr oder weniger lockerer chemischer Verbindungen, die aus dem Katalysator und der reagierenden Substanz entstehen und weiterhin unter Rückbildung des Katalysators zerfallen, große Wahrscheinlichkeit. Die Reaktion schlägt also in diesen Fällen nicht den direkten, scheinbar einfachsten Weg ein, sondern verläuft auf einem Umwege, der den geringeren chemischen Widerstand bietet. Bei vielen heterogenen Katalysen, namentlich bei der Beschleunigung von Gasreaktionen durch feste Katalysatoren, dürfte die Wirkung wenigstens teilweise auf eine Adsorption der Gase durch den Katalysator und dadurch bedingte Konzentrationserhöhung zurückzuführen sein. Reaktionsbeschleunigungen, welche durch Energiezufuhr hervorgerufen werden, können nicht zu den katalytischen Vorgängen gerechnet werden. Hierher gehören die sog. gekoppelten Reaktionen, sowie die Reaktionsbeschleunigung durch Wärme, Licht und elektrische Energie.

Katalytische Vorgänge spielen in der organischen Chemie, wo es sich meist um langsam verlaufende chemische Reaktionen handelt, eine hervorragende Rolle. Durch Anwendung von Katalysatoren, die nur eine bestimmte Reaktion beschleunigen, bietet sich die Möglichkeit, nebeneinander verlaufende Prozesse verschieden stark zu beeinflussen und damit das Mengenverhältnis der nebeneinander entstehenden Produkte zu verändern. Die zweckmäßige Auswahl und Anwendung von Katalysatoren ist daher für die präparative organische Chemie häufig von ausschlaggebender Bedeutung.

II. Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Bei zahlreichen chemischen Reaktionen beeinflußt das Lösungsmittel, in dem sich der Vorgang abspielt, dessen Geschwindigkeit in hohem Grade. Die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen vollzieht sich nur in Gegenwart von Äther, welcher die Rolle eines Katalysators spielt; in gewissen Fällen kann der Äther durch tertiäre Amine, wie Dimethylanilin, ersetzt werden[2]). Eine ähnliche, wenn auch weniger entscheidende Rolle

[1]) Vorausgesetzt ist hierbei, daß der Katalysator im Laufe der Reaktion nicht dauernd verändert wird; andernfalls kann natürlich auch das Gleichgewicht verschoben werden, schon allein dadurch, daß ein Teil der reagierenden Stoffe verbraucht, und damit deren Konzentration verändert wird.

[2]) Tschelinzeff, B. *37*, 2081, 4537 (1904).

spielt der Äther bei der Würtz-Fittigschen Synthese[1]) und der von Claisen bewirkten Kondensation von Säureestern mit Ketonen mittels metallischem Natrium[2]). Eigenartig ist die katalytische Beschleunigung, welche die Würtz-Fittigsche Synthese durch Zusatz kleiner Mengen Essigäther, Acetonitril[3]) oder Äthylamin[4]) erfährt. Auch die Bildung von Quecksilberdialkylen durch Einwirkung von Jodalkylen auf flüssiges Natriumamalgam wird durch Gegenwart einer geringen Menge Essigester erheblich befördert[5]).

Die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid durch Vereinigung von Triäthylamin und Jodäthyl verläuft nach den Versuchen von Menschutkin[6]) bei 100° in Äthylalkohol 203 mal, in Acetophenon 718 mal, in Benzylalkohol 742 mal schneller als in Hexan. In ähnlicher Weise wirken nach Carrara[7]) Alkohole beschleunigend auf die Vereinigung von Äthylsulfid mit Jodäthyl, während dieselbe durch Aceton stark verzögert wird; in benzolischer oder ätherischer Lösung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf Null herab, d. h. es findet keine Vereinigung der Komponenten statt; vgl. auch die Untersuchungen von Sagrebin[8]) über die Geschwindigkeit der Ätherbildung aus Benzolsulfonsäureäthylester und Alkoholen.

Die Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd unter Bildung von Brombenzylbenzoat verläuft nach Herz und Dick[9]) in Tetrachlorkohlenstoff etwa 1000 mal so schnell als in Chloroform; auch die Addition von Jod an Allylalkohol vollzieht sich schneller in Tetrachlorkohlenstoff als in Chloroformlösung[10]).

Der Zerfall der Benzylxanthogensäure in Schwefelkohlenstoff und Benzylalkohol: $S : C\begin{matrix}O \cdot CH_2C_6H_5 \\ SH\end{matrix} = CS_2 + C_6H_5CH_2OH$, verläuft in Methylalkohol 1½ Millionen mal schneller als in Schwefelkohlenstoff[11]).

Die Umlagerungsgeschwindigkeit und damit auch das Gleichgewicht sich wechselseitig ineinander umlagernder Verbindungen, z. B. von Keto-Enoltautomeren, ist nach den Untersuchungen von Dimroth[12]) und K. H. Meyer[13]) in hohem Maße vom Lösungsmittel abhängig. Der in diesem Falle festgestellte Zusammenhang zwischen der Isomerisierungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit der beiden Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln, konnte bei anderen Reaktionen nicht bestätigt werden[14]). Ebensowenig hat sich ein allgemeiner Zusammenhang zwischen anderen physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante, Viscosität) und ihrem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergeben[15]).

Auch die Wirksamkeit von Katalysatoren ist in vielen Fällen in hohem Grade vom umgebenden Medium abhängig. Bei allen katalytischen

---

[1]) Elbs, Synth. Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig 1889. II. 59. [2]) Tingle und Gorsline, Am. *37*, 483 (1907).
[3]) Michael, Am. *25*, 419 (1901).
[4]) Brunner und Rapin, C. 1908, II, 677.
[5]) Frankland und Duppa, A. *130*, 105 (1864); Chapmann, Z. *1866*, 376.
[6]) Ph. Ch. *6*, 43 (1890); vgl. auch Halban, Ph. Ch. *67*, 129 (1909); *84*, 129 (1913).
[7]) Carrara, B. *27*, Ref. 245 (1891). [8]) Sagrebin, Ph. Ch. *34*, 149 (1900).
[9]) Herz und Dick, B. *41*, 2645 (1908). [10]) Herz und Mylius, B. *40*, 2898 (1907).
[11]) Halban und Kirsch, Ph. Ch. *82*, 325 (1913); B. *45*, 2418 (1912); Halban und Hecht, Z. El. *24*, 65 (1918). [12]) Dimroth, A. *377*, 127 (1910); *399*, 91 (1913).
[13]) K. H. Meyer, A. *380*, 229 (1911). [14]) Vgl. Halban, l. c.
[15]) Literatur s. bei Halban, l. c.

Vorgängen, die auf Ionenwirkung zurückzuführen sind, erhöhen dissoziierende Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies gilt im allgemeinen für alle durch Säuren katalysierten Reaktionen[1]). Doch gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel, die beweisen, daß sich die katalytische Wirkung der Säuren nicht in allen Fällen auf ihren Gehalt an H-Ionen zurückführen läßt. So ist die katalytische Beschleunigung, welche die Umlagerung von Keto-Enoltautomeren in verschiedenen Lösungsmitteln durch Halogenwasserstoff erfährt, in Wasser und Alkohol nicht sehr erheblich, in nicht dissoziierenden Medien, wie Hexan und Schwefelkohlenstoff dagegen, ganz enorm[2]). Vgl. auch Thubandt (A. *354*, 259 [1906]; *377*, 284 [1910]) über den Einfluß des Lösungsmittels auf die katalytische Wirkung des Natriumalkoholats bei der Inversion des Menthons und Patterson und Montgomerie (Soc. *101*, 26, 2100 [1912]) über die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit des Anis-synaldoxims vom Lösungsmittel.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle auf den großen Einfluß hingewiesen, den häufig geringe Wassermengen auf die Geschwindigkeit und den Verlauf mancher Reaktionen ausüben. So wird die Esterifierungsgeschwindigkeit von Carbonsäuren[3]) und die Zersetzung des Diazoessigesters in alkoholischer Lösung[4]) durch Spuren von Wasser stark verzögert.

Verbrennungsvorgänge werden scheinbar ganz allgemein durch Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt. So gelingt die Verbrennung mancher Metallcarbide und anderer schwer verbrennlicher Substanzen leicht mit feuchtem Sauerstoff, während mit trocknem Sauerstoff nur bei sehr hohen Temperaturen eine vollständige Verbrennung erzielt werden kann[5]).

Völlig trocknes Pinen liefert mit Salzsäure Bornylchlorid, bei Gegenwart geringer Wassermengen dagegen hauptsächlich Limonen-monochlorhydrat und Dipentendichlorhydrat.

Limonen und Dipenten addieren bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß nur 1 Mol. Salzsäure, sind jedoch nur Spuren von Wasser zugegen, so entsteht Dipentendichlorhydrat[6]).

B. Spezielle katalytische Methoden.

Generelle Katalysatoren, d. h. Substanzen, welche jede chemische Reaktion beschleunigen, gibt es nicht, wenn auch manche unter ihnen, wie die Säuren und Basen ganze Gruppen chemischer Vorgänge zu katalysieren vermögen. Es muß daher für jede Reaktion der geeignete, am schnellsten zum Ziel führende Katalysator erst gesucht werden. Aus diesem Grunde ist im folgenden die Einteilung nicht nach Katalysatoren, sondern nach der Art der Reaktion getroffen (vgl. die Inhaltsübersicht). Man findet also z. B. unter Wasserabspaltung jene Katalysatoren beschrieben, welche die gewünschte Umwandlung beschleunigen.

[1]) Vgl. z. B. Hantzsch, B. *50*, 1444 (1917).
[2]) K. H. Meyer, A. *380*, 238 (1911).
[3]) Goldschmidt und Sunde, B. *39*, 711 (1906).
[4]) Fränkel, Ph. Ch. *60*, 202 (1907).
[5]) Hilpert, B. *46*, 949 (1913).
[6]) Wallach, A. *270*, 189, (1892).

I. Reduktion, Hydrirung[1]).

1. Reduktionen mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart metallischer Katalysatoren.

a) Reduktionen in dampfförmigem Zustand (Verfahren von Sabatier und Senderens).

Die Reduktion organischer Verbindungen in gas- oder dampfförmigem Zustand mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart metallischer Katalysatoren ist seit 1897 von Sabatier in Gemeinschaft mit Senderens, Mailhe, Murat u. a. in einer großen Zahl von Experimentaluntersuchungen zu einer Methode von sehr allgemeiner Anwendungsfähigkeit ausgearbeitet worden. Zusammenfassende Darstellungen über die Ergebnisse dieser Arbeiten finden sich: Sabatier, Bl. (3) *33*, I (1905) (Vortrag); B. *44*, 1984 (1911) (Vortrag); Sabatier und Senderens, A. ch. (8) *4*, 318 (1905); *10*, 527 (1907); Sabatier und Mailhe, A. ch. (8) *16*, 70 (1909).

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die Dämpfe der zu reduzierenden Substanz, mit Wasserstoff gemischt, bei geeigneten Temperaturen über eine Schicht des metallischen Katalysators leitet. Als solcher kommt in erster Linie fein verteiltes, aus seinem Oxyd reduziertes Nickel in Betracht; Kobalt, Kupfer, Eisen, Platin u. a. sind weniger wirksam. Unter ihnen findet nur das Kupfer in wenigen Spezialfällen (Reduktion aromatischer Nitroverbindungen) Verwendung.

Das Verfahren von Sabatier und Senderens gestattete zum ersten Male die glatte Reduktion aromatischer Verbindungen und besteht hierin die bei weitem wichtigste Anwendung dieser eleganten Methode. Im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Reduktionen flüssiger Verbindungen arbeitet das Verfahren von Sabatier und Senderens kontinuierlich und ist besonders da am Platze, wo es sich um die Hydrierung größerer Substanzmengen handelt.

Eine allgemein anerkannte Erklärung für die Wirkungsweise der metallischen Katalysatoren bei der Hydrierung ist bisher noch nicht gefunden. Die meisten Anhänger hat die Annahme gefunden, daß die Metalle mit dem Wasserstoff zu instabilen Metallhydrüren zusammentreten, die sich entweder als solche mit den ungesättigten Verbindungen zu leicht wieder zerfallenden Additionsprodukten vereinigen, oder ihren Wasserstoff direkt, unter Rückbildung des Metalls auf die zu hydrierende Substanz übertragen[2]).

Demgegenüber sollen nach neueren Untersuchungen von Willstätter[3]) nicht die Metalle selbst, sondern nur deren Sauerstoffverbindungen die wahren Wasserstoffüberträger sein. Völlig von Sauerstoff befreite Metalle scheinen keine hydrierende Wirkung zu besitzen[4]). Über die Natur

[1]) Vgl. die Monographien: A. Skita, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart 1912; Bauer-Wieland, Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, Leipzig 1918.

[2]) Fokin, Z. El. *12*, 749 (1906); C. 1906 II, 758; Z. ang. *22*, 1501 (1909); Sabatier, Die Katalyse in der org. Chemie, 1914, S. 55; Wieland, B. *45*, 487 (1912).

[3]) B. *54*, 113 (1921); vgl. Bedford und Erdmann, J. pr. (2) *87*, 425 (1913); *91*, 469 (1915); Ipatiew, C. 1908 II, 480; Senderens und Aboulenc, Bl. (4) *11*, 641 (1912); *17*, 14 (1915).

[4]) Brochet, Bl. (4) *15*, 557 (1914); vgl. Blackadder, Ph. Ch. *81*, 390 (1913).

dieser Sauerstoffverbindungen ist bisher nichst sicheres bekannt; beim Platin und Palladium besitzen dieselben superoxydartigen Charakter, beim Nickel wird von Bedford und Erdmann einem Nickelsuboxyd Ni_2O die wasserstoffübertragende Wirkung zugeschrieben.

α) Nickel als Katalysator.

Ausführung der Methode. Apparatur. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus dem Wasserstoffentwickler, dem mit dem Katalysator beschickten, geheizten Rohr, der Vorrichtung zum Einbringen der zu hydrierenden Substanz und der Kondensationsvorrichtung; vgl. Abb. 2, S. 398[1]).

Der verwendete Wasserstoff muß gut gereinigt und von Sauerstoff möglichst befreit werden. Er wird zu diesem Zweck durch drei Waschflaschen mit Kaliumpermanganat, Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und passiert hierauf ein mit reduziertem Kupfer beschicktes, auf Dunkelrotglut erhitztes Verbrennungsrohr und schließlich einen mit Ätzkali gefüllten Trockenturm. Bei Verwendung von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff genügt ein Überleiten über erhitztes Kupfer und Trocknen über Ätzkali. Kohlenhaltiger Wasserstoff, wie er nach dem Messerschmidtschen Verfahren erhalten wird, ist für die meisten Hydrirungen ungeeignet. Ein für alle Hydrierungen direkt verwendbarer Wasserstoff von hervorragender Reinheit (ca. 99,8% H) wird von der Firma Heyden, Radebeul b. Dresden, geliefert. Die Stärke des Wasserstoffstromes beträgt etwa 50 bis 100 ccm in der Minute.

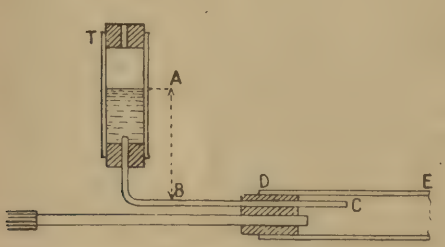


Abb. 1.

Als Reaktionsrohr dient ein Verbrennungsrohr von 15—20 mm lichter Weite und etwa 1 m Länge, das zweckmäßig in einem Volhardschen Petroleumofen[2]) oder auf elektrischem Wege[3]) geheizt wird. Bei Verwendung von vernickeltem Bimsstein oder einem anderen lockeren Katalysatormaterial kann das Verbrennungsrohr vorteilhaft durch ein U-Rohr oder ein mit Ein- und Ableitungsrohr versehenes Glas- oder Nickelgefäß ersetzt werden, das zur Reduktion des Nickeloxyds in einem Luftbad, während der Hydrierung in einem Paraffinbad oder, wo dieser zur Verfügung steht, mit gespanntem Dampf geheizt wird.

Einführung der zu hydrierenden Verbindung. Gase, wie Äthylen, Kohlenoxyd usw. werden gleichzeitig mit Wasserstoff in das Reaktionsrohr eingeleitet.

Flüssige Verbindungen verdampft man entweder in der Art, daß man sie in einem dem Reaktionsrohr vorgeschaltenen Fraktionskölbchen oder einer Waschflasche unter Durchleiten des Wasserstoffstromes so hoch erhitzt, daß dieser einen Teil der Substanz mit sich führt, oder man läßt dieselben mit Hilfe einer einfachen in Abb. 1 wiedergegebenen Tropfvorrich-

[1]) Vgl. auch Pringsheim und Noth, B. *53*, 114 (1920).
[2]) A. *284*, 235 (1895).
[3]) Vgl. Rupe, Akermann und Takagi, H. c. A. *1*, 454 (1918); *2*, 212 (1919).

tung direkt in das Rohr einfließen. Durch geeignete Weite des Kapillarrohres *C* und Änderung der Flüssigkeitssäule *AB* läßt sich die Zuflußgeschwindigkeit in gewünschter Weise regeln. In letzterem Falle muß der Abstand zwischen dem Stopfen und dem Katalysator mindestens 10 ccm betragen, damit die Substanz vollständig verdampft ist, ehe sie mit dem Katalysator in Berührung kommt.

Bei festen, niedrig schmelzenden Substanzen kann man sich ebenfalls der angegebenen Anordnung bedienen, nur muß die Tropfvorrichtung in diesem Falle in ein Luftbad eingebaut werden. Ist das Reduktionsprodukt flüssig, so ist es meist einfacher, die zu hydrierende feste Substanz durch Zusatz einer kleinen Menge des Hydrierungsproduktes zu verflüssigen. Die Verwendung indifferenter Lösungsmittel ist im allgemeinen nachteilig; vgl. dagegen Bruñel, C. r. *137*, 1268 (1903).

Hochschmelzende Substanzen werden in langen Porzellanschiffchen in das Reaktionsrohr eingebracht und durch mäßiges Erhitzen vergast[1]).

Bei hochsiedenden Verbindungen kann die Reduktion auch unter vermindertem Druck vorgenommen werden[2]), oder man führt die Substanz vermittelst eines eventuell überhitzten Wasserdampfstromes in das Reaktionsrohr ein[3]).

Die **Kondensationsvorrichtung** richtet sich je nach der Flüchtigkeit der entstehenden Hydrierungsprodukte.

Eine Apparatur, die eine wiederholte Überführung der zu hydrierenden Substanz über den Katalysator gestattet, ist von Tausz und Putnoky[4]) beschrieben.

Darstellung des Nickelkatalysators. Die Darstellung des als Katalysator verwendeten feinverteilten Nickels erfolgt durch Reduktion seines Oxyds, Hydroxyds oder basischen Carbonats im Wasserstoffstrom. Die Reduktion des Nickeloxyds beginnt bei ca. 200°, ist aber bei 270° selbst nach langer Einwirkung des Wasserstoffs noch unvollständig[5]). Die günstigtse Reduktionstemperatur liegt bei 300—320°. Häufiges Durschütteln erleichtert die Reduktion des Nickeloxyds erheblich. Unter hohem Wasserstoffdruck läßt sich bereits bei niederen Temperaturen eine vollständige Reduktion erzielen.

Die Wirksamkeit des Katalysators ist in hohem Grade von der Reduktionstemperatur abhängig. Je niedriger dieselbe gehalten wird, um so größer ist seine Aktivität. Oberhalb 350° reduziertes Nickel ist für die Hydrierung aromatischer Substanzen nicht mehr geeignet, oberhalb 450° gewonnenes besitzt kaum noch katalytische Wirksamkeit. Bei auf Trägern niedergeschlagenem Nickeloxyd können unbeschadet höhere Temperaturen bis 450° verwendet werden[6]).

Mit der katalytischen Wirksamkeit des Katalysators wächst seine Eigenschaft, unerwünschte Nebenreaktionen wie Molekülspaltungen und Wasserabspaltungen hervorzurufen[7]). So liefert Phenol bei der Hydrierung mit

[1]) Zweckdienliche Angaben über die Versuchsanordnung bei der Hydrierung fester Substanzen wurden von Rupe und Jäggi, (H. c. A. *3*, 655 (1920) gelegentlich der Reduktion von Camphersäureanhydrid zu *a*-Campholid gemacht.

[2]) Zelinsky, B. *44*, 2779 (1911). [3]) D. R. P. 282492.

[4]) Tausz und Putnoky, B. *52*, 1577 (1919). [5]) Vgl. Glaser, Z. a. Ch. *36*, 1, 16 (1903).

[6]) Rupe, Akermann und Takagi, H. c. A. *1*, 454 (1918); Kelber, B. *49*, 57 (1916). [7]) Kelber, B. *49*, 1868 (1916).

einem bei 250° reduzierten Nickel unter Zwischenbidlung von Cyclohexanol und Cyclohexen, hauptsächlich Cyclohexan, während mit einem bei 310° gewonnenen Nickel die Cyclohexanbildung nur eine geringfügige ist.

Die Anlagerung von Wasserstoff an die verschiedenen ungesättigten Gruppen erfolgt mit sehr verschiedener Leichtigkeit und erfordert demgemäß verschieden große Aktivität des Katalysators. Man hat damit die Möglichkeit in der Hand, bei mehrfach ungesättigten Verbindungen Partialreduktionen auszuführen. So liefert Styrol mit einem sehr aktiven Nickel bei 160° Äthylcyclohexan, während mit einem weniger aktiven, also bei hohen Temperaturen reduzierten Nickel bei ca. 200° fast ausschließlich Äthylbenzol erhalten wird[1]).

Das bei niederen Temperaturen gewonnene Nickel ist stark pyrophor und verliert in Berührung mit der Luft rasch seine Wirksamkeit. Man führt daher die Reduktion des Nickeloxyds zweckmäßig in demselben Rohr aus, in welchem später die Hydrierung vorgenommen werden soll und hält das Rohr bei Unterbrechnug des Versuchs unter Wasserstoffdruck. In einer Kohlensäureatmosphäre läßt sich der Nickelkatalysator anscheinend längere Zeit verwahren, ohne an seiner Wirksamkeit einzubüßen[2]).

Chlor, Brom und Jod, selbst in minimalsten Spuren, vermindern die Aktivität des Katalysators, ebenso schwefelhaltige Substanzen. Letzteres ist besonders wichtig für die Hydrierung aromatischer Verbindungen. Ein nicht thiophenfreies Benzol läßt sich nicht hydrieren. Bei sorgfältigem Ausschluß aller Kontaktgifte kann die Hydrierung tagelang fortgesetzt werden[3]). Trotzdem wird die Aktivität des Katalysators allmählich geringer, weil der Wasserstoff niemals absolut rein ist, und die Metalloberfläche einer allmählichen Carburierung unterliegt.

Zur Vergrößerung der Oberfläche und damit der katalytischen Wirksamkeit des Nickelmetalls wird dasselbe auf indifferente Kontaktträger niedergeschlagen. Als solche eignen sich Bimsstein, poröse Tonscherben, fein gemahlene poröse Tontteller[4]), Kieselgur, Florida-Bleicherde und die unter verschiedenen Namen im Handel befindlichen Hydrosilicate des Aluminiums oder Magnesiums. Auch verschiedene Kohlen, z. B. Blutkohle, die Entfärbungskohle der Blutlaugensalzfabrikation, Lindenholzkohle usw. lassen sich bisweilen gut als Träger verwenden. Die Imprägnierung erfolgt am einfachsten in der Weise, daß man die Träger mit geschmolzenem Nickelnitrat tränkt, glüht und dann reduziert. Wirksamere Kontaktmassen erhält man, indem man die Kontaktträger mit einer konzentrierten Nickelnitratlösung zu einem dünnen Brei verrührt, unter kräftigem Umrühren das Nickel mit Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung ausfällt, zum Sieden erhitzt, dekantiert, filtriert, trocknet und bei 300—400° unter häufigem Umschütteln reduziert. Der Prozentgehalt der Kontaktmasse an Nickel beträgt zweckmäßig 20—40%[5]); s. S. 399, Darstellung von Cyclohexan.

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. *132*, 1254 (1901); Sabatier und Murat, C. r. *156*, 184 (1913).

[2]) Ubbellohde und Svanoë, Z. ang. *32*, 272; (1919); Rupe, Akermann und Takagi, H. c. A. *1*, 454 (1918). [3]) Brunel, C. r. *137*, 1268 (1903).

[4]) Rupe, Akermann und Takagi, H. c. A. *1*, 454 (1918).

[5]) Kelber, B. *49*, 55 (1916); Ubbellohde und Svanoë, Z. ang. *32*, 266 (1919).

Die auf Kontaktträgern niedergeschlagenen Katalysatoren haben den Vorzug, daß sie gegen Katalysatorgifte und höhere Temperaturen weniger empfindlich sind[1]).

Ein geringer Zusatz von Alkali oder von Oxyden der Erdmetalle soll nach D. R. P. 219043, 219044, 307580, 307989 die katalytische Wirksamkeit des Nickels bedeutend erhöhen[2]).

Wahl der Temperatur. Die Anlagerung von Wasserstoff erfolgt nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen. Bei zu niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, bei zu hohen Temperaturen tritt die Umkehrung des Hydrierungsvorganges, die Abspaltung von Wasserstoff aus der gesättigten Verbindung, die sogenannte Dehydrierung (S. 427) zu sehr in den Vordergrund. Die günstigste Temperatur liegt im allgemeinen bei 180—200°. Nur die Reduktion der Aldehyde und Ketone zu den entsprechenden primären bezw. sekundären Alkoholen muß bei niedriger Temperatur, ca. 100—150°, erfolgen[3]). In den Fällen, wo es sich um nicht umkehrbare Vorgänge handelt, so bei der Überführung der CO-Gruppe in die CH_2-Gruppe und der Reduktion aromatischer Halogenverbindungen, können höhere Temperaturen, 250—270°, gewählt werden.

Anwendungsbereich der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens. Das Anwendungsgebiet der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens ist fast unbeschränkt; C = C, C = O, C ≡ N, C = N, N = N, N = O und NO_2-Gruppen lassen sich selbst in den Fällen reduzieren, wo andere Methoden versagen. Besonders leicht wird die Äthylen-Doppelbindung reduziert, gleichgültig, an welcher Stelle des Moleküls sie sich befindet. Für diese Reduktionen genügt ein schwach aktives Nickel. Der Trimethylenring[4]) wird leicht, der Tetramethylenring[5]) etwas schwieriger aufgespalten. Trimethylen liefert bei 180° quantitativ Propan:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \quad \diagdown \\ | \quad CH_2 \\ CH_2 \quad \diagup \end{matrix} + 2\,H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Die Carbonylgruppe läßt sich in aliphatischen Aldehyden und Ketonen bei Temperaturen unterhalb 160° glatt zur Alkoholgruppe reduzieren. Bei höheren Temperaturen entstehen häufig in sehr glatter Reaktion die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe[6]). Aromatische Aldehyde und Ketone liefern dagegen direkt die entsprechenden Kohlenwasserstoffe: Acetophenon z. B. Äthylbenzol, Benzil, Diphenyläthan[7]). Bei der technischen Reduktion des Acetaldehyds zu Äthylalkohol verwendet man zweckmäßig einen sehr großen Wasserstoffüberschuß (ca. die 30fache Menge), um dadurch die große Reaktionswärme der stark exothermen Reaktion abzuführen. Anwesenheit von Essigsäure setzt die Wirkung des Katalysators stark herab. Geringe Mengen von Sauerstoff wirken günstig, da andernfalls der entstehende Alkohol bis zu 15% Äthyläther enthält (D. R. P. 327241).

[1]) Kelber, B. *49*, 1868 (1916). [2]) vgl. auch D. R. P. 282782.
[3]) Sabatier und Senderens, C. r. *137*, 301 (1903).
[4]) Willstätter und Bruce, B. *40*, 4456 (1907); Zelinsky, B. *40*, 4743 (1907).
[5]) Willstätter und Bruce, B. *40*, 3989 (1907).
[6]) Skita, B. *41*, 2938 (1908); Zelinsky, B. *44*, 2781 (1911).
[7]) Darzens, C. r. *139*, 868 (1904); Darzens und Rost, C. r. *146*, 933 (1908).

Aliphatische Nitroverbindungen[1]), Alkylnitrite[2]), Oxime, Azine[3]), Schiffsche Basen[4]) und Nitrile[5]) liefern bei 180—220° in wechselnden Mengen nebeneinander primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Aromatische Nitroverbindungen ergeben bei Anwendung von Nickel als Katalysator infolge zahlreicher Nebenreaktionen keine günstigen Resultate[6]). Die Verwendung von Kupfer liefert in diesem Falle bessere Ergebnisse (s. S. 399).

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff in aromatischen Halogenverbindungen das Halogen glatt durch Wasserstoff zu ersetzen, da das reduzierte Nickel im allgemeinen gegen Halogen sehr empfindlich ist. Besonders leicht erfolgt die Eliminierung des Chlors, schwieriger diejenige von Brom, schlecht die Reduktion von Jodverbindungen. Chlorbenzol geht so bei 270—280° unter HCl-Abspaltung in Benzol über; das entstandene Nickelchlorür wird bei der eingehaltenen Temperatur stets von neuem zu Metall reduziert. Eintritt von Amino- oder Hydroxylgruppen erleichtert die Reduktion bedeutend[7]). Auch die Ester der Mono-, Di- und Trichloressigsäure lassen sich mit Nickel und Wasserstoff bei 300° glatt zu Essigester reduzieren[8]).

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Sabatier-Senderensschen Methode liegt, wie schon oben hervorgehoben, in der Hydrierung aromatischer Verbindungen.

Darstellung von Cyclohexan aus Benzol[9]). 20 g reines Nickel werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, mit Wasser aufgenommen und ev. filtriert. Die so gewonnene Nickelnitratlösung wird mit 60 g durch Auskochen mit Salpetersäure und Wasser sorgfältig gereinigter Kieselguhr in einer großen Porzellanschale zu einem dünnen Brei angerührt und mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Man kocht kurz auf, dekantiert, wäscht mit heißem Wasser Chlor- und Alkalifrei, saugt ab und trocknet in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad. Das so erhaltene hellgrüne Pulver füllt man in ein Verbrennungsrohr von 1 m Länge und 20 mm lichter Weite und reduziert im Wasserstoffstrom bis ca. 300—310°, bis sich im Vorstoß kein Wasser mehr kondensiert. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, bringt das Rohr in einen Volhardschen Petroleumofen (5), der auf etwa 180—190° eingestellt ist und leitet einen Wasserstoffstrom hindurch, der 100 ccm in der Minute nicht übersteigen soll. Der Wasserstoff passiert vorher eine mit reinem Benzol gefüllte Waschflasche (4), die auf ca. 30° erwärmt wird. Das gebildete Cyclohexan kondensiert sich in der mit Eis gekühlten Vorlage (6, 7). Etwa vom Wasserstoff mitgerissene Dämpfe werden in einer mit Alkohol gefüllten, eisgekühlten Waschflasche (8) absorbiert.

Nach 6—8 Stunden haben sich 30—40 g Cyclohexan in der Vorlage kondensiert. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Wasser noch einige Gramm Cyclohexan gefällt. Das mit etwas Benzol verunreinigte Cyclohexan behandelt man mit einem Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure und 2 Teilen konz. Schwefelsäure, wäscht mit Wasser, trocknet und destilliert. Siedep. 81°; F. 6,5°. Die Ausbeute beträgt mindestens 80 Proz. des verflüchtigten Benzols.

---

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. *135*, 226 (1902); Mailhe, C. 1920, III, 184.
[2]) Gaudion, A. ch. (8) *25*, 125 (1902); Neogi und Chowdhuri, C. 1, 918, 1911.
[3]) Mailhe, C. 1920, III, 182. [4]) Mailhe, C. 1919, III, 782; 1920, I, 565.
[5]) Vgl. Mignonac, C. 1920, III, 505; Baratt und Titley, C. 1920, I, 702.
[6]) Sabatier und Senderens, C. r. *133*, 321 (1901); *135*, 225 (1902); Mignonac, Bl. (4) *7*, 154, 823 (1910); D. R. P. 282492.
[7]) Sabatier und Mailhe, C. r. *138*, 245 (1904).
[8]) Sabatier und Mailhe, C. 1920, I, 523.
[9]) Siehe Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum, Leipzig 1909, S. 79 und E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate, Braunschweig 1908, S. 39.

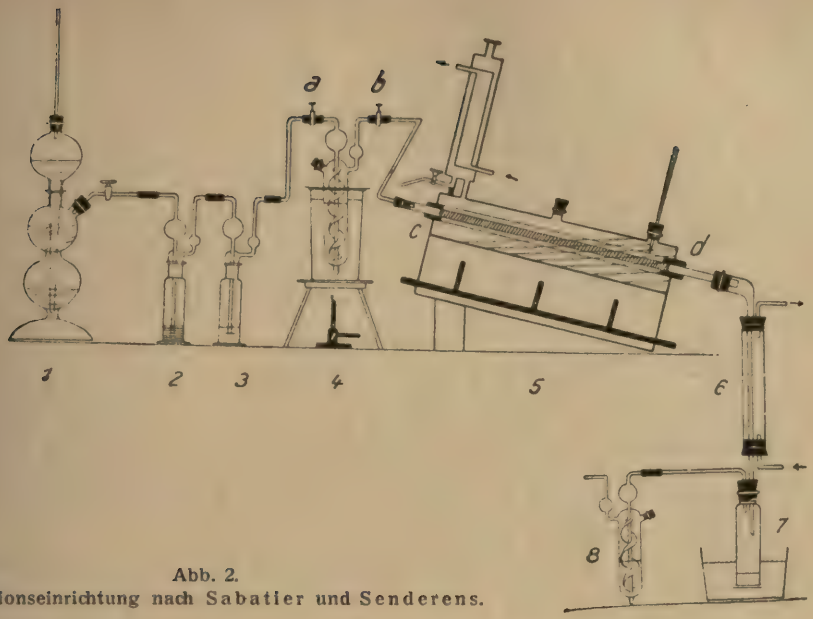


Abb. 2.
Reduktionseinrichtung nach Sabatier und Senderens.

In gleicher Weise lassen sich die Benzolhomologen reduzieren. Längere Seitenketten werden jedoch, namentlich bei gesteigerter Temperatur, gespalten. So liefert Cymol neben 66% Hexahydrocymol 16% 1,4-Dimethylcyclohexan und 16% 1,4-Methyläthylcyclohexan.

Phenol liefert bei 180—190° ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon neben geringen Mengen Cyclohexen und Cyclohexan[1]). Durch nochmaliges Überleiten des Reduktionsgemisches mit Wasserstoff über Nickel bei 140—150° erhält man reines Cyclohexanol, durch Destillation über Kupfer bei 300—320° reines Cyclohexanon.

Aromatische Amine wie Anilin liefern bei 190° neben den normalen Hydrierungsprodukten (Cyclohexylamin $C_6H_{11} \cdot NH_2$), unter teilweiser Ammoniakabspaltung, mehr oder weniger reichliche Mengen sekundärer Amine: Dicyclohexylamin, $(C_6H_{11})_2NH$ und Cyclohexylanilin $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die N-alkylierten Amine geben dagegen glatt die normalen Reduktionsprodukte.

Heterocyclische Verbindungen werden unter der Einwirkung von Nickel und Wasserstoff leicht gespalten; Pyridin gibt Amylamin, Indol Methyl-o-toluidin $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH \cdot CH_3\end{matrix}$. Auch bei der Hydrierung des Furfurans und seiner Derivate entstehen neben den normalen Tetrahydrofurfuranen infolge Ringsprengung zahlreiche Nebenprodukte[2]).

β. Andere metallische Katalysatoren.

Neben dem Nickel besitzt nur noch das **Kupfer** zur Reduktion dampfförmiger Verbindungen einen beschränkten Anwendungsbereich. Da die katalytische Wirksamkeit des Kupfers weit geringer ist als diejenige des Nickels,

[1]) Skita und Ritter, B. *44*, 668 (1911).
[2]) Padoa und Ponti, C. 1907, I, 570; Bourguignon, C. 1908, I, 1630; Douris, C. 1913, II, 2046.

erfordern die mit Kupfer bewirkten Hydrierungen wesentlich höhere Temperaturen (300—400°). Das Kupfer eignet sich infolgedessen nur für nicht umkehrbare Reduktionsprozesse, speziell zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen, die sich bei Anwendung von Nickel, infolge mannigfacher Nebenreaktionen (vgl. d. Red. arom. Amine) nicht in befriedigender Weise durchführen läßt.

Einen geeigneten Kupferkatalysator gewinnt man durch Reduktion eines Oxydhydrats, wie man es durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Natronlauge in der Siedehitze erhält, im Wasserstoffstrom bei 180—200°. Es bildet ein dunkelviolettes, lockeres Pulver vom Aussehen des roten Phosphors[1]). Auch die im Handel befindliche Kupferbronze, speziell das sog. Naturkupfer C[2]) ist geeignet.

Nitrobenzol bei ca. 300° mit überschüssigem Wasserstoff über ein derartiges Kupfer geleitet, liefert Anilin in vorzüglicher Ausbeute[3]). Die Nitrotoluole und α-Nitronaphthalin geben ähnliche Resultate[4]). o- und p-Nitrophenol werden schon bei 265° zu den entsprechenden Aminophenolen reduziert, ebenso die Nitraniline zu Phenylendiaminen, doch ist in diesem Falle die Reaktionsdauer wegen der Schwerflüchtigkeit der Nitraniline eine ziemlich lange[5]).

Im D.R.P. 263396 werden Gold und Silber, im D.R.P. 273322 fein verteiltes Eisenoxydul bzw. Eisenoxyduloxyd als Wasserstoffüberträger zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen empfohlen.

Die Platinmetalle besitzen zur Reduktion dampfförmiger Verbindungen nur eine untergeordnete Bedeutung.

b. Reduktionen flüssiger Verbindungen.

α) Unedle Metallkatalysatoren.

1. Reduktion unter gewöhnlichem oder schwach erhöhtem Druck.

Daß fein verteilte unedle Metalle, insbesondere fein verteiltes Nickel, auch auf flüssige Verbindungen unter Atmosphärendruck den Wasserstoff zu übertragen vermögen, wurde zuerst in dem von Norman ausgearbeiteten Patent 149029 der Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik, Leprince und Siveke zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren und Fette nachgewiesen. Die hervorragende technische Bedeutung dieser Erfindung hat zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete veranlaßt[6]).

Die bereits S. 393 erörterte Frage, inwieweit den Nickelsauerstoffverbindungen eine spezifische, von dem metallischen Nickel verschiedene Kontaktwirkung zukommt, oder ob überhaupt nur die Nickeloxyde eine wasserstoffübertragende Wirkung besitzen, ist trotz der vielen, darauf verwandten

---

[1]) Vgl. auch D. R. P. 282568; 283449.

[2]) Zu beziehen von Bernh. Ullmann & Co. in Fürth (Bayern).

[3]) Sabatier und Senderens, C. r. *133*, 321 (1901).

[4]) Sabatier und Senderens, C. r. *135*, 225 (1902).

[5]) Brown und Carrick, C. 1919, III, 328.

[6]) Vgl. W. Fahrion, Die Härtung der Fette, Braunschweig 1915; J. Klimont, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie, Leipzig 1916; Ubbellohde und Svanoë, Z. ang. *32*, 257, 269, 276 (1919).

Bemühungen bisher noch nicht zu einem abschließenden Ergebnis gelangt[1]). Man darf wohl annehmen, daß die günstigen, mit Nickeloxyden erzielten Resultate zum großen Teil darauf beruhen, daß die Reduktion zum metallischen Nickel sich in diesem Falle innerhalb der Flüssigkeit vollzieht, wodurch lokale Überhitzung und dadurch bedingte Sinterung vermieden wird. Das auf diese Weise gewonnene Nickel besitzt demzufolge eine größere Oberfläche und daher größere katalytische Wirksamkeit. Das gleiche gilt für die aus Nickelformiat oder Nickelborat durch Reduktion entstehenden Kontaktsubstanzen.

Die Hauptbedingung für eine erfolgreiche Hydrierung auf nassem Wege ist eine möglichst gründliche Durchmischung der zu hydrierenden Verbindung mit dem Katalysator und dem Wasserstoff. Die Ausführung der Hydrierungen ist im allgemeinen die gleiche wie bei der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren (vgl. S. 403). Als Katalysator hat sich das auf Kontaktträgern, wie Kieselgur, fein gemahlene Tonteller usw. niedergeschlagene Nickel besonders bewährt. Das Einfüllen des Katalysators in das Schüttelgefäß muß wegen seines pyrophoren Charakters in einer Kohlensäureatmosphäre erfolgen. Die erforderliche Katalysatormenge ist beträchtlich größer als bei Verwendung der edlen Metalle. Nach Rupe[2]) verwendet man die gleiche bis doppelte Menge an 30—40%igem Katalysator, bezogen auf die zu reduzierende Substanz.

Die Hydrierungen erfolgen in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung; in rein alkoholischen Lösungen verläuft die Wasserstoffaufnahme erheblich langsamer. Säuren gelangen zweckmäßig in Form ihrer Alkalisalze zur Anwendung. Aliphatische Doppelbindungen lassen sich nach diesem Verfahren leicht, wenn auch erheblich langsamer als bei Verwendung der Edelmetallkatalysatoren reduzieren[3]). Aldimine und Ketimine geben Gemische primärer und sekundärer Basen. Eine Isolierung der Imine ist nicht erforderlich. Man löst vielmehr 1 Mol. Aldehyd bez. Keton in 1—2 Mol. 7—8%igem alkoholischem Ammoniak und schüttelt die Lösung bei Zimmertemperatur energisch mit Nickel und Wasserstoff unter Atmosphärendruck[4]). Auffallend glatt gelingt die Eliminierung des Halogens aus organischen Verbindungen beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel. Ein Zusatz von Alkali ist in diesem Falle zweckmäßig, um eine Auflösung des Nickels durch die entstehende Halogenwasserstoffsäure zu verhindern. Die Reaktion ist von Kelber[5]) zu einer quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen ausgearbeitet worden.

Durch Erhöhung der Temperatur und des Wasserstoffdrucks[6]) wird die Reduktion außerordentlich erleichtert. Zur Ausführung derselben bedient man sich zweckmäßig eines heizbaren Rührautoklaven. Brochet[7])

[1]) Erdmann und Bedford, J. pr. (2) *87*, 425 (1913); Erdmann, J. pr. (2) *91*, 469 (1915); Siegmund und Suida, J. pr. (2) *91*, 442 (1915); Meigen und Bartels, J. pr. (2) *89*, 290 (1914); Meigen, J. pr. (2) *92*, 390 (1915); Frerichs, Ar. *253*, 512 (1915); Senderens und Aboulenc, Bl. (4) *11*, 641 (1912); *17*, 14 (1915); Sabatier und Espil, C. r. *158*, 668 (1914); *159*, 137 (1914); Willstätter, B. *54*, 131 (1921); Kelber, B. *54*, 1701 [1921]. [2]) H. c. A. *1*, 452 (1918); *2*, 217 (1919).

[3]) Kelber, B. *49*, 55 (1915).

[4]) Mignonac, C. 1921 I, 668, 809; vgl. Mailhe, C. 1921 I, 663.

[5]) Kelber, B. *50*, 305 (1916). [6]) Vgl. Shaw, J. Ind. *33*, 771 (1914).

[7]) Brochet, Bl. (4); *15*, 554 (1915); C. r. *159*, 190, 326 (1914).

verwendet für diese Zwecke einen elektrisch heizbaren, mit Thermometerstutzen, Einfülltrichter und Manometer versehenen kupfernen Autoklaven von 1,2 l Fassungsvermögen, der bei Versuchen in größerem Maßstabe mit einer Wasserstoffvorratsflasche von ca. 5 l Inhalt verbunden ist. Die gesamte Vorrichtung wird auf einer Schüttelmaschine montiert und während der Reduktion lebhaft geschüttelt. Der angewandte Wasserstoffdruck beträgt 10—15 Atm., die Temperatur 100—200°. Nach diesem Verfahren lassen sich die meisten der nach der Methode von Sabatier und Senderens bewirkten Hydrierungen ohne Schwierigkeit durchführen.

2. Reduktionen unter hohem Druck.
(Verfahren von Ipatiew).

Unter Anwendung sehr hoher Wasserstoffdrucke und entsprechend gesteigerter Temperatur gelingen nach Ipatiew[1]) auch auf nassem Wege mit unedlen Metallkatalysatoren, Nickel (Nickeloxyd), Eisen und Kupfer sämtliche auf trocknem Wege ausführbaren Reduktionen. In diesem Falle muß die durch den höheren Druck bedingte größere Löslichkeit des Wasserstoffs in der zu reduzierenden Verbindungen die sonst auf mechanischem Wege bewirkte Berührung der Flüssigkeit mit dem Katalysator und dem Wasserstoff ersetzen[2]).

Der für diese Reduktionen benutzte Apparat[3]) besteht aus einem Stahlrohr von 250—270 ccm Fassungsraum, das verschraubt und mit Manometer und Gasventil zum Einpressen des Wasserstoffs versehen ist. Ein auch für die vorliegenden Hydrierungen sehr geeigneter Apparat für Hochdruckreaktionen wurde von Bergius[4]) beschrieben. Das Rohr wird mit Wasserstoff auf 100—120 Atm. gefüllt und in einem elektrischen Ofen auf 200—300° erhitzt.

Die Kostspieligkeit des Apparats und die mit dessen Handhabung verbundenen experimentellen Schwierigkeiten und Gefahren stehen einer allgemeinen Anwendung der Ipatiewschen Methode im Wege.

β. Edle Metallkatalysatoren.

In noch höherem Grade als das Nickel vermögen die Metalle der Platingruppe, insbesondere **Platin** und **Palladium** den Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen. Die Hydrierung erfolgt in diesem Falle bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch einfaches Schütteln der mit dem Katalysator versetzten Verbindung mit oder ohne Verdünnungsmittel in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Reduktionsmethode mit Hilfe von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen gestattet danach die Hydrierung nicht- oder schwerflüchtiger Stoffe, die sich nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens nicht

---

[1]) Ipatiew, B. *37*, 2961; *45*, 3218.

[2]) Neuerdings verwendet Ipatiew einen Hochdruckapparat mit Rührwerk. Bei dieser Versuchsanordnung genügen naturgemäß niedrigere Wasserstoffdrucke (30 bis 50 Atm.) und niedrigere Temperaturen (B. *45*, 3218 (1912); *46*, 3589 (1913).

[3]) Ipatiew, B. *37*, 2962 (1904); *40*, 1270 (1907).

[4]) Bergius, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, Halle 1913.

reduzieren lassen. Da die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur und erforderlichenfalls in völlig neutraler Lösung verläuft, eignet sie sich wie keine andere Reduktionsmethode zur Hydrierung empfindlicher und zu Umlagerungen neigender Verbindungen. Wie die Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens gestattet auch die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platinmetallen die Absättigung von C-C-Bindungen, gleichgültig an welcher Stelle des Moleküls sie sich befinden. Die Ausbeuten sind meist quantitativ, da alle die störenden, bei den meisten chemischen Reduktionsmethoden auftretenden Nebenreaktionen, wie Verharzung, Pinakonbildung usw. bei der katalytischen Hydrierung fortfallen. Die Methode gestattet ferner in einfacher Weise die Messung des absorbierten Wasserstoffs, wodurch eine quantitative Verfolgung des Reduktionsvorganges ermöglicht wird. Da die Leichtigkeit, mit der die Doppelbindungen bei mehrfach ungesättigten Verbindungen abgesättigt werden, häufig sehr verschieden ist[1]), läßt sich bei rechtzeitigem Abbruch der Hydrierung in einzelnen Fällen eine stufenweise Reduktion erzielen. So kann Carvon zu Carvotanaceton, Carvomenthon und Carvomenthol, Limonen zu Carvomenthen und Menthan reduziert werden. Durch Variierung des Wasserstoffdrucks unter dem die Hydrierung erfolgt, oder durch Verwendung verschieden stark aktiver Katalysatoren lassen sich die Geschwindigkeitsunterschiede der Reduktion bei Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen vergrößern, wodurch eine partielle Hydrierung erleichtert wird[2]).

Die beiden gebräuchlichen Methoden der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platinmetallen unterscheiden sich voneinander im wesentlichen durch die zur Verwendung gelangende Form des Katalysators. Man benutzt die Metalle entweder in fein verteilter Form als Platin- oder Palladiummohr (Verfahren von Fokin-Willstätter), eventuell niedergeschlagen auf indifferente Stoffe (Paal), oder in Form kolloidaler Lösungen (Verfahren von Paal-Skita).

Der zur Verwendung gelangende Wasserstoff muß sorgfältig durch Waschen mit Kaliumpermanganat, Silbernitratlösung und Kalilauge gereinigt werden. Eine vollständige Entfernung der letzten Sauerstoffreste, wie sie bei früheren Versuchen angestrebt wurde, scheint nach neueren Untersuchungen von Willstätter[3]) u. a. nicht erforderlich, ja nicht einmal wünschenswert. Nach Boeseken und Hofstede[4]) wird Zimtsäureester mit Hilfe von kolloidalem Palladium durch sauerstoffhaltigen Wasserstoff erheblich rascher reduziert als durch sauerstofffreien.

Beschreibung der Apparatur. Die Reduktion erfolgt durch Schütteln der zu hydrierenden Substanz mit Wasserstoff in Gegenwart des Katalysators entweder bei Atmosphärendruck oder einem Überdruck von 1—3 Atm. Als Schüttelgefäß diente ursprünglich eine Liebigsche Ente (Abb. 3)[5]), die für verschiedene Zwecke in mannigfacher Weise abgeändert worden ist.

[1]) Untersuchungen über die Hydrierungsgeschwindigkeit s. Böseken, C. 1916, II, 125, 171; Rupe und Akermann, H. c. A. *2*, 205 (1919).

[2]) Vavon, C. r. *152*, 1675 (1911); *153*, 68 (1912); Bl. (4) *15*, 282, 287 (1914); A. ch. (9) *1*, 188 (1914); Paal, B. *45*, 2221 (1912); Skita und Ritter, B. *43*, 3396 (1910).

[3]) Willstätter, B. *54*, 113.

[4]) Akad. von Wetensch. te Amsterdam, Proc. *29*, 424 (1917).

[5]) Paal und Gerum, B. *41*, 813 (1908); *42*, 1543 (1909); Paal, B. *44*, 1015 (1911).

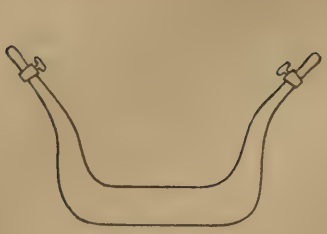


Abb. 3.

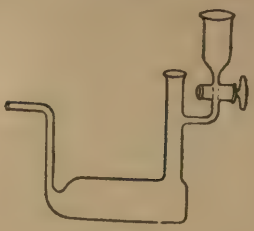


Abb. 4.

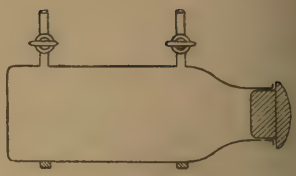


Abb. 5.

Die Formen Abb. 4[1]) und 5[2]) finden namentlich beim Arbeiten mit auf Fremdkörpern niedergeschlagenen Katalysatoren Verwendung. Eine heizbare Schüttelente wurde von Kempf[3]) beschrieben. Willstätter bedient sich für seine Hydrierungen eines Rundkolbens, dessen Hals ausgezogen und rechtwinklig umgebogen ist. Derselbe wird durch ein T-förmiges, mit drei Glashähnen versehenes Ansatzstück, welches das Evakuieren vor Beginn der Reduktionen ermöglicht, mit einem Meßcylinder-Gasometer verbunden und

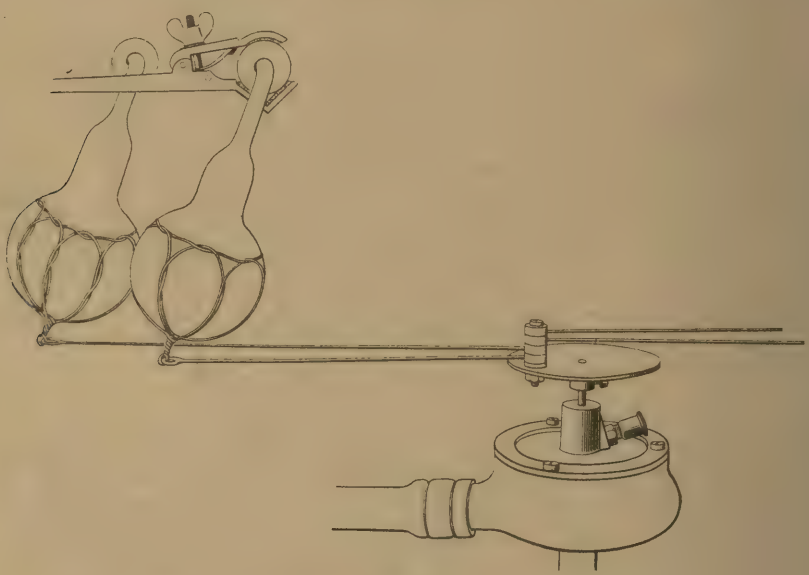


Abb. 6.
Schüttelkolben nach Willstätter.

mit Hilfe eines Excenters geschüttelt. Die Anordnung ist aus Abb. 6 ersichtlich[4]).

Abb. 7[5]) und 8[6]) zeigen Modifikationen des Schüttelkolbens, die eine Heizung bez. Kühlung während der Reduktion ermöglichen, Abb. 9 eine von

---

[1]) Kelber, B. *50*, 307 (1917). [2]) Busch und Stöve, B. *49*, 1065 (1916).
[3]) Kempf, Ch. Z. *30*, 475 (1906); *37*, 58 (1913).
[4]) Willstätter und Waser, B. *43*, 1179 (1910); Willstätter und Hatt, B. *45*, 1472 (1912); Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2955 (1913).
[5]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2956 (1913).
[6]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *47*, 2808 (1914).

Heß[1]) angegebene Anordnung, welche das Einbringen des Katalysators bei peinlichem Sauerstoffausschluß, wie es bei der Hydrierung mancher Pyrrole erforderlich ist, gestattet.

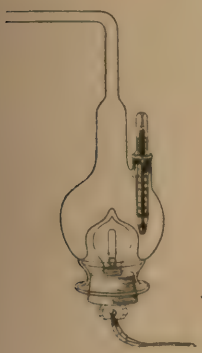


Abb. 7.

Abb. 8.

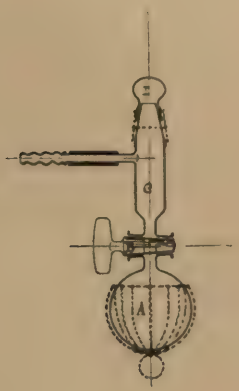


Abb. 9.

Zum Zwecke der quantitativen Verfolgung des Reduktionsvorganges, d. h. zur Messung des Wasserstoffverbrauchs wird das Schüttelgefäß mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches mit einem graduierten Meßrohr verbunden.

Für alle Reduktionen in größerem Maßstabe dürfte die von Skita[2]) beschriebene Versuchsanordnung (s. Abb. 10) ganz besonders empfehlenswert sein, die eine genaue Ablesung des Wasserstoffverbrauchs und ein Arbeiten unter Überdruck gestattet.

Als Gasbehälter dient ein ungefähr 8 l fassender Messingcylinder. Ein daran befindliches Wasserstandsglas ermöglicht die Bestimmung des jeweils vorhandenen Gasinhaltes. Die Druckregelung erfolgt durch ein Manometer und bei Versuchen bis zu 1 Atm. Überdruck durch eine besondere Reguliervorrichtung. Diese ist in der Weise tätig, daß beim Ersetzen des verbrauchten Wasserstoffs durch Wasser der Überschuß des in den Gasbehälter einströmenden Wassers erst nach Überwindung einer Quecksilbersäule, die entsprechend dem erwünschten Überdruck auf 760 mm Höhe oder weniger gehalten wird, abfließen kann. Zur Ausschaltung der durch Niveaudifferenzen entstehenden Fehler ist die Reguliervorrichtung in ihrer Längsachse verschiebbar.

Als Reaktionsgefäß dient eine starkwandige Flasche (Sektflasche). Das mit einem Hahn versehene Gaszuleitungsrohr ist an einer Stelle erweitert und in den Hals der Flasche eingeschliffen; es ist gleichzeitig somit ein gasdichter, kautschukfreier Verschluß geschaffen. Aus der Abbildung ist die Anordnung der Apparatur näher ersichtlich.

Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, die Reduktion zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse bei etwas erhöhter Temperatur (ca. 60°) auszuführen. In diesem Falle wird die Sektflasche mit einem elektrischen Heizdraht umwickelt und mit dem eingeschliffenen Gaseinleitungsrohr ein

[1]) K. Heß, B. *46*, 3120 (1913); vgl. auch Wieland, B. *46*, 3330 (1913).
[2]) Skita, B. *45*, 3594 (1912).

Thermometer in die Sektflasche eingeführt, dessen Skala sich außerhalb derselben befindet[1]).

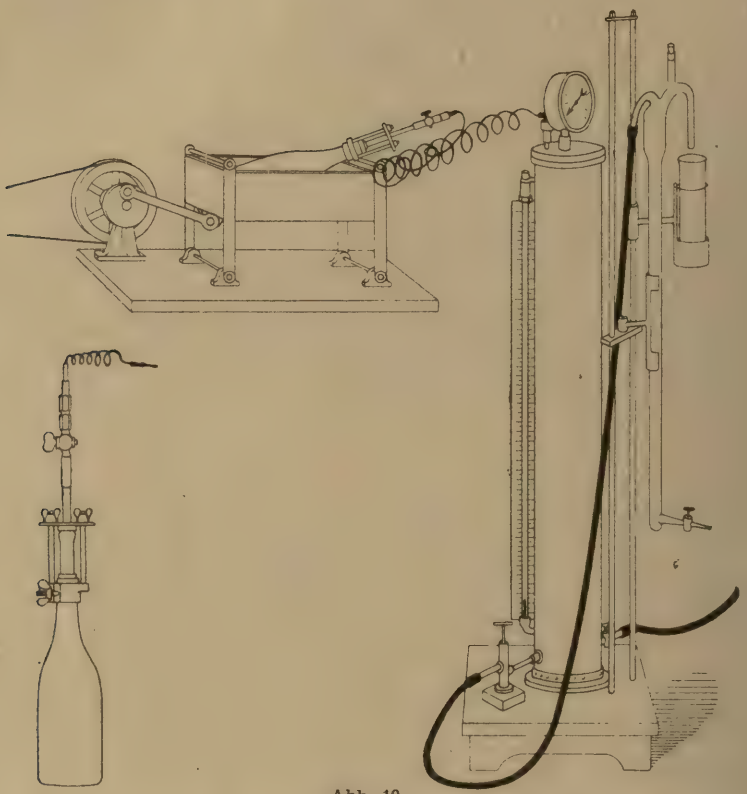


Abb. 10.
Versuchsanordnung zur katalytischen Hydrierung nach Skita.

Eine etwas vereinfachte Apparatur, welche sich im wesentlichen an die Skitasche Anordnung anschließt, wurde von H. Frank[2]) beschrieben.

1. Reduktionsverfahren von Fokin-Willstätter.

Bereitung der Katalysatoren.

Darstellung von Platinschwarz[3]). *80 ccm einer etwas salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure aus 20 g Platin werden mit 150 ccm 33%igem Formaldehyd vermischt und nach Abkühlen auf —10° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 420 g 50%iger Kalilauge versetzt, und zwar so langsam, daß die Temperatur nie über 4—6° ansteigt. Darauf erwärmt man die Flüssigkeit unter fortgesetztem lebhaften Rühren ½ Stunde auf 55—60°. Das Platinschwarz hat sich dann klar abgesetzt und läßt sich durch Dekantieren gut waschen. Es wird in einem hohen Cylinder bis zum Verschwinden der alkalischen und Chlor-Reaktion ausgewaschen und auf der Nutsche schwach abgesaugt, so daß das Platin immer von Wasser bedeckt ist. Dann wird es rasch zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet; beim Öffnen desselben läßt man Kohlensäure einströmen.*

[1]) Skita, B. *48*, 1498 (1915).
[2]) Frank, Ch. Z. *37*, 958 (1913); vgl. auch Strauß, A. *393*, 299 (1912).
[3]) Loew, B. *23*, 289 (1890); Willstätter und Hatt, B. *45*, 1472 (1912); Willstätter und Bommer, B. *51*, 770 (1918); Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 121 (1921); Vavon, A. ch. (9) *1*, 145 (1914); Feulgen, B. *54*, 360 (1921).

Nach K. Heß[1]) sowie Houben und Pfau[2]) ist es zweckmäßiger, das Platinschwarz, um jede Berührung desselben mit der Luft zu vermeiden, nach dem Dekantieren mit Wasser, mit Eisessig bez. dem Lösungsmittel, in dem man die Reduktion ausführen will, nachzuwaschen.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Platinschwarz ist sauerstoffhaltig und ist es nach den Untersuchungen von Willstätter[3]) ausschließlich das sauerstoffhaltige Platin, welches die Wasserstoffübertragung bewirkt. Im Verlaufe der Hydrierungen büßt das Platinschwarz allmählich seinen Sauerstoffgehalt und damit seine Wirksamkeit ein. Hierbei erfährt auch das Aussehen des Platinschwarz eine Veränderung; das ursprünglich feinverteilte, sehr feinpulverige Platin setzt sich in dichten Flocken, mitunter krystallinisch, zu Boden.

Im Laufe der Hydrierung unwirksam gewordenes Platinschwarz kann durch Beladen mit Sauerstoff wieder regeneriert werden. Man unterbricht zu diesem Zwecke die Hydrierung, evakuiert das Schüttelgefäß, läßt einige Minuten unter Schütteln Luft oder Sauerstoff einströmen, evakuiert von neuem kurze Zeit und stellt dann die Verbindung mit dem Wasserstoffbehälter wieder her.

Während eine Reaktivierung des Katalysators bei der Hydrierung leicht reduzierbarer Substanzen nur selten erforderlich ist, lassen sich manche Verbindungen, z. B. die Anhydride der Phtalsäure, Naphthalsäure und Maleïnsäure nur durch vielfach wiederholte Beladung des Platinschwarzes mit Sauerstoff hydrieren[4]). Bei der Reduktion von 20,3 g Phtalsäureanhydrid in Eisessig unter Verwendung von 5 g Platinschwarz ist zur Erzielung einer vollständigen Hydrierung eine 21malige Beladung des Platinschwarzes mit Sauerstoff erforderlich.

Nach Vavon[5]) läßt sich unwirksam gewordenes Platinschwarz dadurch regenerieren, daß man die Flüssigkeit vom Platinschwarz abgießt, dasselbe mehrere Male mit Äther gut auswäscht und 1—2 Tage an der Luft liegen läßt, oder das von Äther völlig befreite Präparat ½ Stunde auf 200° erhitzt. Behandelt man das Platinschwarz nach jeder Operation in obiger Weise, so behält es lange die gleiche Aktivität. Mit 15 g Platinschwarz lassen sich 6 kg Terpentinöl mit 1000 l Wasserstoff beladen.

Durch 1—2 stündiges Erhitzen auf 300—500° verringert sich die Aktivität des Platinschwarzes. Derartig gewonnene, schwächer aktive Katalysatoren sind zur stufenweisen Reduktion mehrfach ungesättigter Verbindungen, z. B. zur Überführung von Limonen in Carvomenthen und von Carvon in Carvotanaceton besonders geeignet, indem mit denselben nur die leicht auflösbaren Doppelbindungen reduziert werden[6]).

Darstellung von Palladiumschwarz[7]). *1. 17 g Palladium werden in einem 2 l-Kjeldahl-Kolben in Königswasser gelöst und nach zweimaligem Abdampfen in wenig Salzsäure aufgenommen. Man gießt jetzt 1,5 l kochendes Wasser in den Kolben und setzt 5 ccm Ameisensäure vom s.-G. 1,22 hinzu. Die Lösung wird hierauf mit Kalilauge etwas*

[1]) K. Heß, B. *46*, 4109 (1913). [2]) J. Houben und H. Pfau, B. *49*, 2295 (1916).
[3]) Willstätter, B. *54*, 113 (1911).
[4]) Willstätter und Jaquet, B. *51*, 767 (1918); Willstätter und Bommer, A. *422*, 26 (1921). [5]) A. ch. (9) *1*, 149 (1914).
[6]) Vavon, Bl. (4) *15*, 287 (1914).
[7]) Tausz und Putnoky, B. *52*, 1573 (1919); vgl. Zelinsky, B. *44*, 31321 (1911); *46*, 168 (1913); Wieland, B. *45*, 489 (1912).

alkalisch gemacht. Zu der schwach alkalischen Suspension des Hydroxyds läßt man unter kräftigem Umschütteln des Kolbens aus einer Bürette solange Ameisensäure hinzufließen, bis die Flüssigkeit durch das fein verteilte Palladium schwarz erscheint und einen kleinen Überschuß an Ameisensäure durch die kräftige Gasentwicklung anzeigt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man das Palladium auf einer Nutsche ab. Zuweilen enthält das Filtrat noch kolloidal gelöstes Palladium, das durch Zusatz von Ameisensäure gefällt wird. Das abfiltrierte Palladium wird mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2.[1]) *100—150 ccm einer salzsäurehaltigen Lösung von 4,25 g Palladium werden mit 50 ccm 33%igem Formaldehyd vermischt, auf —10° abgekühlt und unter starkem Rühren mit 100 g 50%iger Kalilauge in 10 Minuten versetzt, während die Temperatur sich zwischen 0° und 3° bewegt. Das Palladium setzt sich sogleich klar ab. Man erwärmt noch ¼ Stunde auf 60°, wobei sich die anfangs braungelbe Lösung entfärbt.*

Als Maßstab für die Aktivität des Palladiumschwarzes kann die Geschwindigkeit der durch dasselbe bei Zimmertemperatur bewirkten Ameisensäurezersetzung benutzt werden[2]).

Auf Fremdstoffe niedergeschlagenes Platin oder Palladium. Als Kontaktträger für das Platin oder Palladium können naturgemäß nur solche Stoffe Verwendung finden, die keine antikatalytische Wirkung ausüben. Von den untersuchten Metallen: Mg, Al, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Hg, Sn und Pb sind allein Mg, Ni und Co ohne Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit des Palladiums, während alle übrigen als Antikatalysatoren wirken. Wie die Elemente verhalten sich deren Oxyde, Hydroxyde und Carbonate[3]).

Als indifferente Kontaktträger sind besonders geeignet: Calciumcarbonat[4]), Bariumsulfat[5]), Tier- oder Knochenkohle[6]) und Kieselgur[7]).

Zum Zwecke der Palladinierung behandelt man die oben genannten indifferenten Stoffe in wässeriger, ganz schwach salzsaurer Suspension bei gelinder Wärme, nicht über 40—50°, mit Palladiumchlorür, bis sich alles Palladium als Hydroxydul auf dem in Pulverform angewandten Kontaktträger niedergeschlagen hat und die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man dekantiert einige Male mit destilliertem Wasser und wäscht auf der Nutsche chlorfrei. Allzu reichliche Verwendung von Waschwasser ist zu vermeiden, da sonst etwas Palladiumhydroxydul in Lösung geht. Das im Vakuum getrocknete Präparat wird in gut schließender Pulverflasche aufbewahrt und vor jedesmaligem Gebrauch reduziert: Man durchfeuchtet zu diesem Zwecke das Präparat in der Schüttelente gut mit Äther — zur Vermeidung von Knallgasexplosionen beim Zutreten des Wasserstoffs — und leitet bei Zimmertemperatur einige Zeit reinen Wasserstoff hindurch. Die Reduktion vollzieht sich in kurzer Zeit, kenntlich an der Graufärbung des Pulvers. Nachdem der Äther vollständig verjagt ist, wird die zu hydrierende Substanz unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt und die Reduktion in Gang gesetzt. Soll die Hydrierung in Lösung vorgenommen werden, so reduziert

---

[1]) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 123 (1921).

[2]) Tausz und Putnoky, B. *52*, 1576 (1919); vgl. Zelinsky und Glinka, B. *44*, 2309 (1911).

[3]) Paal, B. *44*, 1013, (1911); *46*, 3069 (1913); Paal und Hartmann, B. *51*, 711, 894, (1918).

[4]) Busch und Stöve, B. *49*, 1064 (1916).

[5]) Rosenmund, B. *51*, 585 (1919).

[6]) Mannich, Ar. *253*, 183 (1915); B. pharm. *26*, 37 (1916); Gadamer, Ar. *255*, 294 (1917); Wienhaus, B. *53*, 1658, 1664 (1920).

[7]) D. R. P. 236488; 256500.

man das Palladiumhydroxydul durch Schütteln mit Wasserstoff in dem betreffenden Lösungsmittel. Man verwendet zweckmäßig Präparate mit 2—5% Palladiumgehalt.

Die Platinierung erfolgt durch Digerieren der in Wasser aufgeschlämmten Kontaktträger mit einer $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ Gewichtsmenge Platin enthaltenden Lösung von Platinchlorwasserstoff unter Zugabe von Sodalösung und einigen Tropfen Hydrazinhydrat bei 40—50°. Das elementare Platin schlägt sich als grauer Überzug auf dem Pulver quantitativ nieder, die mit Wasser chlorfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Einfluß von Kontaktgiften. Außer den oben genannten Metallen, unter denen besonders das Quecksilber hervorzuheben ist[1]), wirken alle schwefelhaltigen Substanzen, H_2S, CS_2, vulkanisierter Kautschuk, ferner arsenhaltige Verbindungen und Blausäure als Kontaktgifte[2]). Aromatische Substanzen müssen daher vor der Hydrierung sorgfältig von allen schwefelhaltigen Verunreinigungen befreit werden[3]). Palladium und besonders die auf Kontaktstoffe niedergeschlagenen Katalysatoren scheinen gegen Vergiftungen weniger empfindlich zu sein als Platinschwarz[4]). Durch vermehrte Sauerstoffzufuhr oder durch Vermehrung des Katalysators gelingt es häufig, die Vergiftung zu überwinden. Halogenwasserstoff setzt die Geschwindigkeit der Hydrierung stark herab, so daß dieselbe bald zum Stillstand kommt, ohne daß eine dauernde Vergiftung des Katalysators eingetreten ist. Durch Entfernung des Halogenwasserstoffs, etwa durch Absaugen oder durch Zusatz von Alkali, alkoholischem Ammoniak, Pyridin, Chinolin oder Piperidin läßt sich die schädigende Wirkung des Halogenwasserstoffs aufheben. Auch in diesem Falle verwendet man zweckmäßig auf Kontaktstoffe niedergeschlagene Katalysatoren[5]).

Zur Harzbildung neigende Substanzen, z. B. Terpene, müssen vor der Hydrierung durch Destillation sorgfältig gereinigt werden, da sonst eine Verschmierung der Katalysatoroberfläche und damit Stillstand der Hydrierung eintritt[6]).

Praktische Ausführung der Methode. Die zu hydrierende Verbindung wird entweder unverdünnt oder mit einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Katalysator vermischt und in einem der oben beschriebenen Schüttelgefäße unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt, bis die erforderliche Menge absorbiert ist. Schwierig hydrierbare Substanzen werden bei 60° bearbeitet. Kommt es auf sehr genaue Messungen des Wasserstoffverbrauchs an, so muß der Katalysator, da er selbst erhebliche Quantitäten Wasserstoff aufnimmt, zunächst durch Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre mit Wasserstoff gesättigt werden, ehe man die zu hydrierende Ver-

---

[1]) Paal und Hartmann, B. *51*, 711, (1918).

[2]) Hinrichsen und Kempf, B. *45*, 2107 (1912); Busch und Stöve, B. *49*, 1070 (1916); Kelber, B. *49*, 1868 (1916).

[3]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1471 (1912).

[4]) Wieland, B. *45*, 2617 (1912); Kelber, B. *49*, 1868 (1916); vgl. dagegen Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 128 (1921).

[5]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1477 (1912); Ott, B. *46*, 2171 (1913); Wieland und Wishart, B. *47*, 2084 (1914); Borsche und Heimbürger, B. *48*, 452, 850 (1915); Busch und Stöve, B. *49*, 1063 (1916); Rosenmund und Zetzsche, B. *51*, 578, 585 (1919); Brand, B. *54*, 1988 (1921); Swarts, C. 1921 III, 32.

[6]) Wallach, A. *381*, 55 (1911).

bindung in das Schüttelgefäß einbringt; dies gilt vor allen Dingen bei der Verwendung von Palladiummohr.

Die Wahl des Lösungs- bezw. Verdünnungsmittels ist für die Geschwindigkeit und den Verlauf der Hydrierung von hervorragendem Einfluß[1]). Folgende Lösungsmittel finden Verwendung: Wasser, Alkohol, (Aceton)[2]), Äther, Essigäther und Eisessig; Chloroform und Schwefelkohlenstoff scheiden wegen ihrer antikatalytischen Wirkungen aus. Weitaus am schnellsten und leichtesten verlaufen die Hydrierungen in Eisessiglösung, weshalb man überall da, wo die Hydrierung schwierig verläuft, z. B. bei der Reduktion aromatischer Verbindungen, dieses Lösungsmittel wählen wird[3]). Übrigens lassen sich auch fein suspendierte Substanzen glatt hydrieren[4]).

Beim Arbeiten in ätherischer Lösung geht oft etwas Platin als Organosol in den Äther; um es zu beseitigen, bedarf es wiederholten Abdampfens der ätherischen Lösung; auch durch Schütteln mit Natriumsulfat wird es gefällt.

Bemerkenswert ist die Beobachtung von Windaus[5]), daß bei der katalytischen Hydrierung je nach der Art des Lösungsmittels die Anlagerung des Wasserstoffs sterisch verschieden verlaufen kann. So liefert Pseudocholesten bei der Reduktion in ätherischer Lösung mit Platin und Wasserstoff Pseudocholestan, während bei Verwendung von Eisessig und Palladium fast ausschließlich das stereoisomere Cholestan entsteht.

Die Menge des Katalysators beträgt im allgemeinen $^1/_{20}$—$^1/_3$ der angewandten Substanz. Je größer die Katalysatormenge, um so rascher verläuft im allgemeinen die Hydrierung. Man wird daher bei leicht reduzierbaren Substanzen weniger, bei schwer reduzierbaren mehr Katalysator verwenden. Beim Einfüllen des Katalysators in das Schüttelgefäß kann, namentlich bei Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel, eine Entzündung des Äther-Luftgemisches erfolgen. Es ist daher zweckmäßig, die Luft im Schüttelgefäß vor dem Einfüllen des Katalysators durch Kohlensäure zu verdrängen[6]).

Anwendungsbereich der Methode, Beispiele. Äthylendoppelbindungen werden, gleichgültig an welcher Stelle des Moleküls sie sich befinden, mit Leichtigkeit reduziert. Schwieriger erfolgt die Hydrierung aromatischer Verbindungen[7]), so daß es leicht gelingt, Olefinbenzole zu gesättigten Benzolderivaten zu reduzieren. Phenol liefert neben Cyclohexanol etwa 40% Cyclohexan, Anilin neben etwa 10% Hexahydroanilin vorwiegend Dicyclohexylamin, Pyrrole[8]) werden zu Pyrrolidinen reduziert. Die Aufhebung der C=O-Doppelbindung erfolgt nur schwierig[9]); Ketone werden im allgemeinen langsamer reduziert als die Aldehyde. Neben den entsprechenden Alkoholen entstehen meist in mehr oder weniger reichlichem Maße gesättigte Kohlenwasserstoffe. Acetessigester liefert neben β-Oxybuttersäureester wenig Buttersäureester. Acetophenon wird

[1]) Fokin, *Ж.* *39*, 607 (1907); Vavon, A. ch. (9) *1*, 172 (1914).

[2]) Nord, C. 1920, I, 221; Bargellini und Finkelstein, C. 1913, I, 294; Strauss, A. *393*, 298 (1912).

[3]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1471 (1912); Skita und Meyer, B. *45*, 3590 (1912). [4]) Vgl. Houben und Pfau, B. *49*, 2294 (1916).

[5]) B. *52*, 170 (1919); *53*, 489 (1920). [6]) Vavon, A. ch. (9) *1*, 147 (1914).

[7]) Willstätter und Hatt, B. *45*, 1471 (1912).

[8]) K. Heß, B. *46*, 3116, 4110 (1913); Willstätter und Bommer, A. *422*, 26 (1921). [9]) Vavon, A. ch. (9) *1*, 144 (1914).

unverdünnt oder in Äther, Alkohol, Eisessig oder Essigätherlösung direkt zu Äthylcyclohexan reduziert, in 60% igem Alkohol läßt sich die Reduktion jedoch beim Methylphenylcarbinol aufhalten, wenn man die Hydrierung nach Aufnahme von 2 H-Atomen unterbricht. α, β-ungesättigte Ketone vom Typus des Benzalacetophenons geben in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Anlagerung von 2 H-Atomen die entsprechenden gesättigten Ketone[1]), während in Eisessiglösung die Reduktion sofort weitergeht, indem unter Aufnahme von 6 H-Atomen der Carbonylsauerstoff herausreduziert wird[2]).

Nitro- und Nitrosoverbindungen werden zu Aminen[3]), α-Nitrosoketone unter Verwendung von palladinierter Kohle zu Aminoalkoholen reduziert[4]).

In halogenhaltigen Substanzen läßt sich das Halogen glatt durch Wasserstoff ersetzen[5]), wenn man für Entfernung des gebildeten Halogenwasserstoffs durch gelegentliches Absaugen ohne Zusatz alkalischer Agentien (vgl. S. 409) sorgt. Man verwendet in diesen Fällen palladiniertes Calciumcarbonat oder Bariumsulfat.

Darstellung von Dekahydronaphtalin. 6 g durch häufiges Umkrystallisieren gereinigtes Naphtalin werden in 65 g Eisessig gelöst, mit 2,5 g Platinmohr versetzt und die Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme beträgt etwa 300 ccm in 15 Minuten. Nach 5 Stunden ist nach einem Wasserstoffverbrauch von ca. 6 l die Reduktion beendet. Das durch Filtration, Ausfällen mit Wasser usw. gewonnene Dekahydronaphtalin bildet ein im Geruch an Menthol erinnerndes Öl vom Siedep.$_{717}$ 188,5—190,5°.

Reduktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol. 106 g Benzaldehyd (1 Mol.) werden mit der gleichen Gewichtsmenge Essigäther verdünnt und nach Zugabe von 8 g Platinschwarz im Schüttelkolben in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 2 Stunden ist die für 2 H-Atome berechnete Menge Wasserstoff von 22 l absorbiert. Man unterbricht die Reduktion durch Einleiten von CO_2. Die Ausbeute an Benzylalkohol beträgt 100 g.

Reduktion von Benzoylchlorid zu Benzaldehyd. 5 g Benzoylchlorid werden in 25 ccm reinem, trocknem Xylol gelöst, mit 2 g 5%igem palladiniertem Bariumsulfat versetzt und unter mäßigem Sieden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen so lange ein lebhafter Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet, bis am Kühlerende keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute an Benzaldehyd beträgt 97%.

2. Reduktionsverfahren von Paal-Skita.

Paal und Skita bedienen sich zur katalytischen Hydrierung kolloidaler Platin- oder Palladiumlösungen. Da die katalytische Wirksamkeit fester Stoffe mit der Größe ihrer wirksamen Oberfläche wächst, ist es verständlich, daß die Aktivität der kolloiden Metallösungen erheblich größer ist, als diejenige der bei dem Fokin-Willstätterschen Verfahren verwandten, wenn auch noch so feinen Metallsuspensionen.

Die Darstellung haltbarer kolloidaler Metallösungen gelingt durch Zusatz geeigneter organischer Kolloide, die man als Schutzkolloide

[1]) Bargellini, C. 1913, I, 294f.; 1914, II, 1191.
[2]) Freudenberg, B. *53*, 1426 (1920).
[3]) Cusmano, C. 1918, I, 708; Sonn und Schellenberg, B. *50*, 1513 (1914).
[4]) Mannich, Ar. *253*, 183 (1915).
[5]) Ott, B. *46*, 2172 (1913); Borsche und Heimbürger, B. *48*, 452, 850 (1915); Busch und Stöve, B. *49*, 1063 (1916); Rosenmund, B. *51*, 585, 594 (1917); Brand, B. *54*, 1988 (1921); Swarts, C. 1921 III, 32.

bezeichnet. Paal verwendet hierzu die durch alkalische Spaltung des Eialbumins leicht erhältlichen Säuren, die Lysalbin- und Protalbinsäure in Form ihrer wasserlöslichen Natriumsalze, Skita Gummi arabicum. Da das Paalsche Schutzkolloid durch Säuren gefällt wird, können nach seinem Verfahren Reduktionen nur in neutraler oder alkalischer Lösung durchgeführt werden, während die nach Skita gewonnenen kolloidalen Metallösungen auch Hydrierungen in saurer, speziell essigsaurer Lösung gestatten. Damit ist, abgesehen von der erheblichen Vereinfachung in der Darstellung der kolloidalen Metallösungen der Anwendungsbereich dieser Methode erheblich vergrößert. Neuerdings sind auch von Kelber[1]) unter Verwendung von mit Essigsäure abgebautem Glutin als Schutzkolloid sehr säurebeständige kolloidale Palladiumlösungen erhalten worden.

Reduktionsverfahren von Paal.

Darstellung des kolloidalen Palladiums[2]). 1,5 g protalbinsaures Natrium (Darst. s. B. *35*, 2197 [1902]) werden in 50 ccm Wasser gelöst, etwas mehr als die dem zuzusetzenden Palladiumchlorür äquivalente Menge Natronlauge und dann eine Lösung von 2,5 g Palladiumchlorür (= 1,5 g Pd) in schwach salzsäurehaltigem Wasser eingetragen. Der Zusatz von Salzsäure ist möglichst zu beschränken. Die klare, dunkelbraune Lösung wird auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt und während 2 Stunden bei dieser Temperatur Wasserstoff eingeleitet. Die Lösung erscheint nach kurzer Zeit tiefschwarz und bleibt, wenn man beim Einleiten des Wasserstoffs ein Verspritzen und Eintrocknen der Flüssigkeit an den Kolbenwandungen vermeidet, vollkommen klar. Die Lösung wird dialysiert, dann vorsichtig auf dem Wasserbad eingeengt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Das Präparat bildet schwarze, glänzende Lamellen, die sich leicht in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen[3]).

Auf ähnlichem Wege dargestellte kolloidale Platinlösungen erwiesen sich in ihrer Wirksamkeit als Wasserstoffüberträger, auf äquiatome Mengen der beiden Metalle bezogen, dem kolloidalen Palladium unterlegen[4]). Kolloidales Iridium ist hinsichtlich seiner Wirksamkeit sehr ungleichmäßig. Silber und Osmium zeigen nur geringe, Kupfer und Gold keine katalytische Wirkung[5]).

Die Ausführung der Hydrierung[6]) mit Hilfe des Paalschen kolloidalen Palladiums geschieht in der Weise, daß man zu der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung der zu hydrierenden Verbindung eine kleine Menge Palladiumkolloid ($^1/_{10}$—$^1/_{100}$ vom Gewicht der angewandten Substanz) in wenig Wasser gelöst, hinzufügt, und unter Atmosphärendruck in einer Wasserstoffatmosphäre schüttelt, bis die erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Säuren müssen in Form ihrer Alkalisalze zur Anwendung ge-

---

[1]) Kelber und Schwarz, B. *45*, 1946 (1912).

[2]) Ein nach Paal dargestelltes kolloidales Palladium wird von der Firma Kalle & Co., Biebrich a. Rh., in den Handel gebracht.

[3]) Paal und Amberger, B. *37*, 124 (1904); *38*, 1401 (1905).

[4]) Paal und Schwarz, B. *48*, 994 (1915); *51*, 640 (1918).

[5]) Paal und Gerum, B. *40*, 2209 (1937).

[6]) Außer den weiter unten angeführten Literaturangaben vgl. über die Reduktionen nach der Methode von Paal folgende Abhandlungen: Paal und Roth, B. *41*, 2282 (1908); *42*, 1541 (1909); Paal und Hartmann, B. *42*, 2239 (1909); Paal, B. *45*, 2221 (1912); Paal und Oehme, B. *46*, 1297 (1913); Wallach, A. *381*, 51 (1911); Terpene und Campher, Leipzig 1914, S. 55; Oldenberg, B. *44*, 1829 (1911); Borsche, B. *44*, 2594, 2942 (1911); *45*, 46, 620 (1912).

langen. Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß eine homogene Mischung entsteht. Vielmehr können auch unverdünnte Substanzen, mit einer wässerigen Palladiumkolloidlösung emulgiert, der Reduktion unterworfen werden.

Mit Hilfe des Palladium- oder Platinkolloids werden olefinische C—C-Bindungen leicht reduziert. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Säureester gehen glatt in die entsprechenden gesättigten Verbindungen über. Die Acetylenbindung kann in zwei aufeinanderfolgenden Stufen abgesättigt werden. Phenylpropiolsäure liefert Isozimtsäure (F. 42°)[1]), Acetylen unter besonderen Versuchsbedingungen Äthylen[2]). Nitrobenzol wird bei 65—85° ziemlich glatt zu Anilin reduziert[3]), Benzonitril, Benzaldoxim und Benzaldehydcyanhydrin liefern vorwiegend Mono- und Dibenzylamin[4]).

Dagegen lassen sich mit dem Paalschen Katalysator weder aromatische Doppelbindungen, noch die C—O-Gruppe reduzieren.

Reduktionsverfahren von Skita.

Reduktionen in nicht kolloider Lösung[5]). Ganz besonders einfach gestaltet sich die Reduktion mit Palladiumchlorür und Wasserstoff bei manchen Alkaloiden und Fetten. Die Reduktion erfolgt in diesen Fällen bei Zufügung genügender Menge Salzsäure in der wasserklaren Lösung des Palladiumchlorürs und nicht in der schwarzen hydrosolischen Lösung des Palladiums. Deshalb ist auch in diesen Fällen jede Art von Schutzkolloid überflüssig; es genügt der Zusatz von etwas Salzsäure zu der mit Palladiumchlorür versetzten, wässerigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung der zu reduzierenden Substanz, um durch Einwirkung von Wasserstoff die Hydrierung zu bewirken. Erst nachdem die Absättigung der ungesättigten Substanz mit Wasserstoff eingetreten ist, fällt das Palladium aus der Lösung aus und kann so leicht quantitativ wiedergewonnen werden. Die Methode versagt bei denjenigen Alkaloiden, die mit Palladiumchlorür bezw. Platinchlorid unlösliche Doppelsalze bilden.

Darstellung von Dihydrokodeïn. 10 g Kodeïn werden in 250 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure gelöst, der noch 5 ccm 1%iger Palladiumchlorürlösung oder 10 ccm 1%iger Platinchloridlösung hinzugefügt werden. Nach einstündigem Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck ist die Wasserstoffabsorption beendet und das Palladium bzw. Platin fällt aus. Die wasserklare Lösung wird vom Palladium bzw. Platin abfiltriert und aus der alkalisch gemachten Lösung das Dihydrokodeïn ausgesalzen. Ausbeute 80%.

Reduktionen in kolloider Lösung. Einfache Ausführungsform[6]). Es ist bei dieser Ausführungsform nicht erforderlich, das kolloidale Palladiumpräparat besonders herzustellen. Man fügt vielmehr zur Vornahme der Hydrierung zu der wässerig-alkoholischen oder essigsauren Lösung oder Suspension der zu reduzierenden Substanz eine kleine Menge Palladiumchlorürlösung ($^1/_{100}$—$^1/_{100\,000}$ der zu reduzierenden Substanz) und eine Spur

[1]) Paal und Hartmann, B. *42*, 3930 (1908).
[2]) Paal und Hohenegger, B. *48*, 275; Paal und Schwarz, B. *48*, 1202 (1915).
[3]) Paal und Amberger, B. *38*, 1406 (1905).
[4]) Paal und Gerum, B. *42*, 1553 (1908).
[5]) Skita und Franck, B. *44*, 2864 (1911); Skita, B. *45*, 3316 (1912).
[6]) Skita, B. *42*, 1627 (1909); Skita und Ritter, B. *43*, 3393 (1910); Skita und Franck, B. *44*, 2862 (1911); Skita, B. *45*, 3312 (1912).

Gummi arabicum (¼ der Menge des Palladiumchlorürs) und schüttelt diese Lösung unter geringem Überdruck von ½—1 Atm. mit Wasserstoff, wobei eine tiefschwarze kolloidale Palladiumlösung entsteht, welche bis zum Ende der Hydrierung den Wasserstoff auf die zu reduzierende Verbindung überträgt.

Die Hydrierung erfolgt um so schneller und um so vollständiger, je größer der Wasserstoffdruck ist, unter dem die Reduktion ausgeführt wird. Bei mehrfach ungesättigten Verbindungen kann man häufig je nach der Höhe des Wasserstoffdrucks eine partielle oder vollständige Hydrierung erreichen. Phoron, das unter einem Überdruck von 1 Atm. unter Aufnahme von 6 H-Atomen das Diisobutylcarbinol liefert, geht bei einem Überdruck von ½ Atm. unter Aufnahme von nur 4 H-Atomen in das gesättigte Keton, das Valeron über.

α,β-Ungesättigte Aldehyde liefern neben den gesättigten Aldehyden stets in geringer Menge (ca. 10%) die entsprechenden ungesättigten Alkohole; Acrolein z. B. neben Propionaldehyd etwas Allylalkohol[1]).

Reduktion von Zimtaldehyd zu Hydrozimtaldehyd. 10 g Zimtaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, werden mit einer Mischung von 10 ccm 1%iger Palladiumchlorürlösung, 20 ccm 2%iger Gummi arabicum-Lösung und 30 ccm Wasser versetzt. In einer Stunde ist die für 2 H-Atome berechnete Wasserstoffaufnahme (1820 ccm) beendet. Das Palladium flockt aus und die Absorption hört auf. Das Palladium wird abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Ausbeute ca. 9 g Hydrozimtaldehyd (Kp. 224°) und 0,8 g Zimtalkohol.

Die vorstehend beschriebene Methode der Hydrierung mit Palladiumchlorür und Gummi arabicum in wässrig-alkoholischer Lösung eignet sich nur zur Reduktion ungesättigter Aldehyde und Ketone, da nur in diesem Falle bei der Behandlung mit Wasserstoff kolloidale Palladiumlösungen erhalten werden. Bei dem Versuche, andere Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren usw.) in gleicher Weise zu hydrieren, findet keine Bildung einer kolloidalen Metallösung statt, das Palladium fällt vielmehr bei der Einwirkung des Wasserstoffs als körniger Niederschlag aus. Diese Schwierigkeit ist überwunden durch die sog.

Impfmethode[2]). Dieselbe besteht darin, daß man der mit Palladiumchlorür oder Platinchlorid versetzten, wässerig-alkoholischen Lösung der zu hydrierenden Substanz vor der Behandlung mit Wasserstoff eine Spur einer kolloidalen Palladium- oder Platinlösung hinzufügt. In diesem Falle bewirken die kolloidalen Metallkeime beim Schütteln mit Wasserstoff die Bildung beständiger Metallösungen, welche geeignet sind, den Wasserstoff auf die zu reduzierende Verbindung zu übertragen.

Bei Anwendung der Impfmethode ist die Verwendung des Platinchlorids derjenigen des Palladiumchlorürs vorzuziehen, da ersteres leichter quantitativ in kolloidales Platin überzuführen ist.

Darstellung der Impflösung. *Man erhitzt eine ca. 1%ige Palladiumchlorürlösung, die mit der gleichen Gewichtsmenge Gummi arabicum versetzt ist, zum Sieden und leitet in die noch heiße Lösung unter allmählicher Abkühlung durch die umgebende Luft Wasserstoff ein, wodurch eine tiefschwarze kolloidale Palladiumlösung erhalten wird. Eine*

---

[1]) Skita, B. *45*, 3316 (1912); *48*, 1486 (1915).

[2]) Skita und Meyer, B. *45*, 3579, 3589 (1912); Skita, B. *48*, 1486 (1915); Skita und Brunner, B. *49*, 1597 (1916); vgl. auch D. R. P. 230724, 256998, 279200, 280695.

kolloidale Platinlösung erhält man am einfachsten, indem man eine mit Gummi arabicum versetzte Platinchloridlösung, zu der man eine Spur kolloidaler Palladiumlösung hinzugefügt hat, mit Wasserstoff schüttelt.

Reduktion von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 7,4 g Zimtsäure, 0,2 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0,2 g Gummi arabicum wird mit einer kolloidalen Platinlösung (enthaltend 0,0005 g Platin) versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Nach ¼ Stunde ist die theoretische Menge Wasserstoff zur Absättigung der Doppelbindung aufgenommen.

Reduktion von as-Pseudocumenol zu cis-2,4,5-Trimethyl-cyclohexanol-1 und cis-1,2,4-Trimethylcyclohexan[1]**.** 50 g Pseudocumenol (F. 69°), 120 ccm Eisessig, 40 ccm kolloide Platinlösung (0,5% Platin), 25 ccm 10%ige Platinchlorwasserstoffsäure, 40 ccm einer 10%igen wäßrigen Lösung von Gummi arabicum und 20 ccm Wasser. Das Gemisch, ein dicker Brei, geht bei der Hydrierung bereits bei Zimmertemperatur und einem Überdruck von 1—3 Atm. Wasserstoff geschüttelt in Lösung. Man bricht die Hydrierung nach Aufnahme von 25 l Wasserstoff (ber. für 3 Mol.) ab, macht mit Soda alkalisch und destilliert mit Wasserdampf. Der übergegangene Alkohol und Kohlenwasserstoff werden abgehoben und durch Destillation im Vakuum getrennt. Ausbeute: 75% 2,4,5-Trimethylcyclohexanol-1 ($Kp._{17}$ 84°) und 20% 1,2,4-Trimethylcyclohexan ($Kp._{11}$ 33°).

In denjenigen Fällen, wo anzunehmen ist, daß das Palladiumchlorür oder Platinchlorid mit der ungesättigten Substanz unlösliche Doppelverbindungen liefert, z. B. bei vielen Alkaloiden, ist es zweckmäßig, die Lösung von Platinchlorid nach dem Impfen erst zu reduzieren (s. o.) und dann erst die zu hydrierende Verbindung hinzuzufügen.

Bei sehr säureempfindlichen Substanzen, z. B. ungesättigten Acetalen oder Furanverbindungen, muß die aus der Palladiumchlorürlösung bei der Reduktion frei werdende Salzsäure, vor Zugabe der Substanz durch etwas Natronlauge neutralisiert, oder durch Dialyse aus der kolloidalen Lösung entfernt werden[2]).

Durch die Einführung der Impfmethode ist der Anwendungsbereich der Reduktion mit kolloidalen Metallösungen der gleiche, wie derjenige der Fokin-Willstätterschen Methode. Sie hat vor derselben den Vorzug der einfacheren Bereitung des Katalysators, dagegen den Nachteil, daß der Katalysator nach jeder Hydrierung durch Überführung in das Chlorid regeneriert werden muß, während bei der Fokin-Willstätterschen Methode das Platin- bzw. Palladiumschwarz nach geeigneter Reaktivierung für mehrfache Hydrierungen verwendet werden kann.

Hinsichtlich der Lösungsmittel und der Vergiftungserscheinungen gilt für die Skitasche Methode das gleiche, wie bei dem Verfahren von Fokin-Willstätter angegeben. In essigsaurer Lösung verlaufen die Hydrierungen am leichtesten, so daß schwer reduzierbare Substanzen, z. B. aromatische Verbindungen und Carbonylverbindungen stets in diesem Lösungsmittel reduziert werden müssen. Dies geht so weit, daß die Reduktion ungesättigter Aldehyde und Ketone in alkoholischer Lösung bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen stehen bleibt, während sie in essigsaurer Lösung glatt zu den korrespondierenden Alkoholen reduziert werden.

Von erheblichem Einfluß auf den Verlauf der Reduktion ist ferner die Konzentration des Katalysators. So liefern 5 g Zimtaldehyd in 100 ccm Essigsäure mit kolloidalem Platin fast quantitativ Hydrozimtalde-

[1]) Skita, B. *53*, 1800 (1920).
[2]) Wohl und Mylo, B. *45*, 327, 340 (1912); Wienhaus, B. *53*, 1658 (1920).

hyd, während die Lösung von 5 g Zimtaldehyd in 50 ccm Essigsäure unter Vermittlung derselben Platinmenge 4 H-Atome absorbiert unter quantitativer Bildung von Hydrozimtalkohol.

Zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse kann es bisweilen zweckmäßig sein, die Reduktion bei etwas erhöhter Temperatur (ca. 60°) auszuführen. Auf diese Weise lassen sich sogar die schwer löslichen Pyridin- und Chinolincarbonsäuren hydrieren. Zu beachten ist hierbei, daß durch die erhöhte Dampftension des Lösungsmittels der Wasserstoff mehr oder weniger stark verdünnt wird.

Die Reduktion aromatischer Amine[1]) führt je nach den Reaktionsbedingungen zu primären oder sekundären alicyclischen Aminen. Zusatz von Salzsäure begünstigt die Bildung der primären Basen, Erhöhung der Konzentration und Temperatur die Entstehung der sekundären Basen. Da die Aniline Katalysatorgifte sind, ist eine hohe Platinkonzentration (ca. 0,5%) zur Erzielung einer vollständigen Hydrierung erforderlich. Bei den Diaminen muß wegen ihrer erheblich stärkeren antikatalytischen Wirkung die Platinkonzentration noch auf das Doppelte erhöht werden, um ein vorzeitiges Steckenbleiben der Hydrierung zu vermeiden.

Schwieriger wie das Anilin und dessen N-Alkylderivate wird das Acetanilid reduziert, doch läßt sich auch hier durch Erhöhung der Platinkonzentration und der Temperatur (ca. 80°) eine glatte Hydrierung zu Acetylcyclohexylamin erzwingen[2]).

o-, m- und p-Aminophenol geben bei der Hydrierung unter Eliminierung der Hydroxylgruppe ein Gemisch von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin. Ebenso wird im Anisidin, Phenetidin und Phenacetin die Alkoxylgruppe bei der Hydrierung durch Wasserstoff verdrängt[2]).

Beispiele: Reduktion von Phenylacetaldehyd zu Phenyläthylalkohol. 6,8 g frisch destillierter Phenylacetaldehyd (Kp.$_{14}$ 78°) werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 10 ccm 5%iger Platinchloridlösung, 10 ccm kolloider Impflösung, enthaltend 0,08 g Platin, und 20 ccm 2%iger Gummi arabicum-lösung versetzt und unter einem Überdruck von 1 Atm. mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 4 Stunden wird die für 2 H-Atome berechnete Menge Wasserstoff (= 1480 ccm) aufgenommen. Die Reaktionsflüssigkeit wird neutralisiert, ausgeäthert und destilliert. Außer einer geringen Menge Äthylbenzol besteht sie aus Phenyläthylalkohol vom Siedep. 213—216°.

Reduktion von Pyridin zu Piperidin. Eine Lösung von 0,5 g Platinchlorid, 0,5 g Gummiarabicum in 50 ccm Wasser werden mit 10 ccm kolloider Platinlösung, enthaltend 0,01 g Platin, versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der so erhaltenen kolloidalen Platinlösung fügt man eine Auflösung von 3 g reinem Pyridin in 50 ccm Eisessig. Beim Schütteln dieser homogenen Mischung mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck werden innerhalb 70 Minuten 2,56 l (ber. 2,55 l) aufgenommen. Die Ausbeute an Piperidin ist nahezu quantitativ.

Reduktion von Acetanilid zu Acetylcyclohexylamin. 9,1 g Acetanilid werden in einer Lösung von 15 ccm 10%iger Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 0,7 g Platin), 50 ccm kolloidaler Platinlösung (enthaltend 0,15 g Platin), 20 ccm 10%iger Gummi arabicumlösung und 27 ccm Wasser suspendiert und bei 70—85° unter 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption der theoretischen Menge erfolgt in 45 Min. Durch Eindampfen zur Trockne, Ausschütteln mit Äther, Destillation im Vakuum und Krystallisation aus Alkohol gewinnt man das Acetylcyclohexylamin in weißen Nadeln vom F. 106—107°.

---

[1]) Skita und Berendt, B. *52*, 1519 (1913); Skita, B. *53*, 1803 (1920).
[2]) Skita und Rolfes, B. *53*, 1244 (1920).

Reduktion von Nicotinsäure zu Hexahydronicotinsäure oder Nipecotinsäure[1]). Die Lösung von 50 ccm einer 20%igen Gummi arabicumlösung, 150 ccm einer 10%igen Platinchloridlösung, 50 ccm einer 1%igen kolloidalen Platinlösung (Impflösung) und 175 ccm Eisessig wird zunächst mit Wasserstoff gesättigt und dann mit einer Auflösung von 50 g Nicotinsäure in 375 ccm Eisessig zusammengebracht. Die erhaltene klare, kolloidale Lösung wird unter Schütteln bei 40° und 3 Atm. Überdruck hydriert, wobei in 1 Stunde 27,5 l Wasserstoff aufgenommen werden (ber. 29,1 l). Die kolloidale Reaktionslösung wird zur Entfernung des Platins auf ca. 90° erhitzt und mit 600 ccm Eisessig versetzt. Nachdem die Temperatur einige Minuten gehalten ist, läßt man erkalten und filtriert nach einigen Stunden das quantitativ abgesetzte Platin ab. Die klare Lösung wird im Vakuum (30 mm) bei 40—50° zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Zur Tennung vom Gummi arabicum wird der Sirup gegen Wasser durch Pergamentpapier bei 40° der Dialyse unterworfen, die bei 24-stündigem Erneuern des Dialysats nach ca. 10 Tagen beendet ist. Das Dialysat wird im Vakuum bei 40—50° bis auf ca. 200 ccm eingedunstet, dann mit 45 ccm konz. Salzsäure versetzt und nun weiter bis zur Trockne behandelt. Der schwach gelb gefärbte Rückstand (61 g) zeigt nach einmaligem Umlösen aus Eisessig den Schmp. 280° u. Z. Ausbeute 56 g = 80% der Theorie.

Über die Reduktion von Oxymethylenverbindungen s. Kötz und Schaeffer, B. *45*, 1952 (1912); Rupe, Takagi und Akermann, H. c. A. *1*. 452 (1919); von Jsonitrosoketonen, Rabe, B. *45*, 2165 (1913) von γ-Pyronen, Borsche, B. *48*, 682 (1915); von Furanderivaten, Wienhaus und Sorge, B. *46*, 1927 (1913); Wienhaus, B. *53*, 1656 (1920).

2. Kathodische Reduktion.

Bei elektrolytischen Reduktionen ist das Kathodenmaterial vielfach von großem Einfluß auf den Verlauf und die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses. Es scheint, daß dieser Einfluß z. T. auf die katalytische Wirkung des angewandten Metalls und nicht ausschließlich auf die verschiedene Höhe des Kathodenpotentials zurückzuführen ist.

Nitrobenzol läßt sich in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Kupferkathoden, in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen, mit guter Ausbeute zu Anilin reduzieren. Die Reduktion des primär entstehenden Phenylhydroxylamins durch das fein verteilte Kupfer erfolgt so rasch, daß die sonst in alkalischer Lösung eintretende Kondensation desselben mit Nitrosobenzol zum Azoxybenzol vollkommen zurücktritt[2]). In gleicher Weise lassen sich die Nitrotoluole, α-Nitronaphthalin und m-Nitranilin in die entsprechenden Aminoverbindungen überführen.

Nach den systematischen Untersuchungen von Fokin[3]) ist bei der elektrolytischen Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen, speziell ungesättigter Säuren das Kathodenmaterial von großem Einfluß. Am wirksamsten fand er diejenigen Metalle, welche unbeständige Hydrüre zu bilden vermögen, also Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, Ni, CO und Cu. Am energischsten wirkt nach dem D. R. P. 187788 und 189332 der Firma Boehringer Söhne eine Kathode aus platiniertem Platin oder eine mit Palladiumschwarz überzogene Kathode von Palladium; doch gibt auch eine schwammige Nickelelektrode gute Resultate.

[1]) Heß und Leibbrandt, B. *50*, 386 (1917).
[2]) D. R. P. 130742, 131404.
[3]) Fokin, Z. El. *12*, 749 (1906),

In manchen Fällen bewirkt ein Salzzusatz zum Katholyten eine erhebliche Steigerung der elektrolytischen Reduktionswirkung. So vollzieht sich die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in saurer Lösung oder Emulsion nach dem D. R. P. 116942 am besten an Zinnkathoden oder an Kathoden indifferenter Metalle wie Platin, Blei, Kohle, Nickel unter Zusatz einer geringen Menge eines Zinnsalzes am besten Zinnchlorür. An Stelle des Zinns können auch andere Metalle wie Cu, Pb, Fe, Cr und Hg angewandt werden. Dabei ist es gleichgültig, ob man das betreffende Metall selbst in fein verteiltem Zustand oder ein Salz der genannten Metalle dem Katholyten zusetzt[1]). Auch Titanverbindungen üben eine ähnliche Überträgerwirkung aus[2]).

Die Wirkung der genannten Zusätze beruht z. T. wie beim Zinn darauf, daß sich das Metall, solange noch unveränderte Nitroverbindung vorhanden ist, in der verdünnten Säure unter Wasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Reduktion der Nitroverbindung auflöst und hierauf sofort unter der Einwirkung des elektrischen Stromes auf der Kathode in feiner Verteilung wieder abgeschieden wird, z. T. wie beim Titan und Eisen darauf, daß das gelöste Salz im Verlaufe der Elektrolyse fortwährend seine Oxydationsstufe ändert.

Auf denselben Vorgängen beruht die Reduktion des Azobenzols zu Benzidin durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Vanadintrioxyd; in ähnlicher Weise läßt sich Azoxybenzol zu Azobenzol reduzieren[3]).

3. Andere Reduktionsmittel in Gegenwart von Katalysatoren.

Ameisensäure. Fußend auf der bekannten Tatsache, daß Ameisensäure durch **Rhodium-** oder **Palladiumschwarz** schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Platin, Kupfer und Nickel bei höheren Temperaturen (200—300°) in CO_2 und Wasserstoff zerfällt, hat man versucht, mit Hilfe des so entstehenden Wasserstoffs katalytische Reduktionen auszuführen. So läßt sich Chinin mit 2%iger Ameisensäure und Palladiummohr oder kolloidalem Palladium zu Hydrochinin, Zimtsäure zu Hydrozimtsäure reduzieren[4]). Acetaldehyd wird durch Ameisensäure in Gegenwart von Rhodiummohr bei 60° glatt in Äthylalkohol übergeführt[5]). Aromatische Ketone, gleichzeitig mit Ameisensäure bei 300° über fein verteiltes Kupfer geleitet, werden zu Kohlenwasserstoffen reduziert, Acetophenon z. B. zu Äthylbenzol[6]).

Eisen und Säure. Bei der technischen Reduktion des Nitrobenzols mit Eisen und Salzsäure ist bekanntlich nur ein Bruchteil (ca. $^1/_{40}$) der folgender Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = C_6H_5NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O$$

entsprechenden Menge Salzsäure erforderlich. Das Gleiche gilt für die Verwendung von Eisen und Schwefelsäure bzw. Essigsäure.

---

[1]) D. R. P. 117007; Chilesotti, Z. El. 7, 768 (1911).
[2]) D. R. P. 168273. [3]) D. R. P. 172654.
[4]) D. R. P. 267306.
[5]) Schade, Ph. Ch. *57*, 17 (1907); vgl. Baur, B. *46*, 852 (1913).
[6]) Mailhe und Godon, C. 1917, II, 371.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß in Gegenwart von **Ferrosalzen** das Nitrobenzol durch Eisen und Wasser reduziert wird[1]):

$$4\,C_6H_5\cdot NO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O = 4\,C_6H_5NH_2 + 3\,Fe_3O_4.$$

Nach Witt[2]) ist das Ferrochlorid das eigentliche Reduktionsmittel, das bei der Reduktion der Nitroverbindung in ein basisches Chlorid übergeht:

$$C_6H_5NO_2 + 6\,FeCl_2 + H_2O = C_6H_5\cdot NH_2 + 3\,Fe_2OCl_4.$$

Aus dem basischen Chlorid wird durch metallisches Eisen das Ferrochlorid zurückgebildet:

$$4\,Fe_2OCl_4 + 3\,Fe = Fe_3O_4 + 8\,FeCl_2.$$

Danach hängt die Reduktionsgeschwindigkeit von der Menge des vorhandenen Eisenchlorürs ab; durch Zusatz von mehr oder weniger Säure läßt sich also die Geschwindigkeit der Reduktion variieren.

Schweflige Säure. Azobenzol wird durch Jodwasserstoff zu Benzidin reduziert. Das bei der Reduktion frei werdende Jod kann durch schweflige Säure wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden. Man kann auf diese Weise mit einer geringen Jodwasserstoffmenge, welche in diesem Falle als Katalysator wirkt, große Mengen Azobenzol durch schweflige Säure zu Benzidin reduzieren[3]).

Darstellung von Benzidin. 45 Teile feingemahlenes Azobenzol werden in 250 Volumteilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 suspendiert und dem Gemenge 5 Teile Jodkalium zugesetzt. Alsdann leitet man durch diese Mischung SO_2-Gas, wobei man Sorge trägt, daß das sich ausscheidende Benzidinsulfat kein unangegriffenes Azobenzol einhüllt. Die schweflige Säure wird anfangs sehr rasch verbraucht. Das Benzidinsulfat wird abfiltriert, die Lauge wieder verwendet.

Homologe und Derivate des Azobenzols, wie Azotoluol, Azoanisol, Azobenzolsulfosäuren sind auf diesem Wege gleichfalls reduzierbar.

Eine wichtige Anwendung hat dieses Reduktionsverfahren zur Überführung aromatischer Arsinsäuren in die entsprechenden Arsinoxyde erfahren[4]).

Darstellung von p-Aminophenylarsinoxyd[5]). Man löst 69,5 g Arsanilsäure in 1150 ccm Wasser und 160 ccm $^2/_n$ Natronlauge und fügt 16 g Jodkalium und 416 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu. Nun wird in mäßigem Strome (200 Blasen pro Minute) Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach 6 Stunden unterbricht man die Operation und läßt nun, ohne auf einen etwa vorhandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, unter kräftigem Rühren mit der Turbine und Kühlung mit Kältemischung zur Flüssigkeit konzentriertes Ammoniak tropfen; die Temperatur ist dabei unterhalb + 10° zu halten. Man setzt so lange Ammoniak zu, bis die Masse stark alkalisch reagiert. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesogen, die Mutterlauge gesondert aufgefangen, der Niederschlag mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und auf Tonplatten im Exsiccator getrocknet. Ausbeute ca. 50 g = 71% der Theorie. Bei wiederholter Darstellung ersetzt man in obiger Vorschrift das Wasser ganz oder teilweise durch die mit Schwefelsäure neutralisierte Mutterlauge; der Jodkaliumzusatz kann dann auf die Hälfte reduziert werden und die Ausbeute ist noch besser (gegen 80%).

---

[1]) Vgl. Wohl, B. *27*, 1436, 1817 (1899); Raikow, Z. ang. *29*, 196, 239 (1916).
[2]) Chem. Ind. *1887*, 218.
[3]) D. R. P. 172569. [4]) D. R. P. 267306.
[5]) Ehrlich und Bertheim, B. *43*, 918 (1910); D. R. P. 206057.

III. Oxydation.

1. Oxydationen mit elementarem Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

Leitet man Methylalkoholdampf, mit Luft gemischt, bei geeigneten Temperaturen (450—600°) über Kontaktkörper, so wird derselbe zu Formaldehyd oxydiert. Diese Methode der flammenlosen Verbrennung des Methylalkohols dient auch heute noch zur Herstellung des Formaldehyds. A. W. Hofmann[1]), der Entdecker dieses Verfahrens, und Tollens[2]) verwendeten als Katalysator schwach glühendes Platin, welches nach Loew[3]) zweckmäßig durch Kupfer ersetzt wird. Die besten Ausbeuten sollen sich mit auf Asbest niedergeschlagenem Silber erzielen lassen[4]). Auch niedere Vanadinoxyde, Koks mit Kupfer[5]), Holzkohle, Graphit sowie Glühstrumpfasche[6]) wurden vorgeschlagen.

Der Vorgang stellt keinen einfachen Oxydationsprozeß dar, er bildet vielmehr den Typus einer sog. gekoppelten Reaktion[7]). In erster Phase zerfällt der Methylalkohol unter dem katalytischen Einfluß der Metalle in Formaldehyd und Wasserstoff (vgl. unter Dehydrierung S. 427): $CH_3OH = CH_2O + H_2$. Diese Reaktion verläuft endotherm, erfordert demnach ständig Energiezufuhr, die durch die Verbrennung des abgespaltenen Wasserstoffs durch den Luftsauerstoff geliefert wird. Damit verläuft der ganze Vorgang exotherm, geht also, einmal eingeleitet, ohne äußere Wärmezufuhr weiter. Zur Einleitung der Reaktion verwendet man nach Orloff[8]) dem Kupferkatalysator vorgeschaltete Kontaktzündkörper aus Platin- oder Palladiumschwarz. An diesen entzündet sich das auf 100° erwärmte Gemisch von Methylalkohol und Luft, wobei das Kupferdrahtnetz von selbst ins Glühen gerät.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Formaldehyd beim Durchleiten von Luft durch Lösungen von kolloidalem Platin oder besser kolloidalem Kupfer, welche Methylalkohol enthalten[9]).

In gleicher Weise wie der Methylalkohol lassen sich die höheren homologen Alkohole durch Überleiten ihrer mit Luft gemischten Dämpfe über auf Asbest niedergeschlagenes Silber bei 300—400° in vorzüglicher Ausbeute zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen oxydieren. Um einer allzu heftigen Reaktion vorzubeugen, ist es zweckmäßig, zunächst eine unzureichende Menge Luft zu verwenden, und das so erhaltene Reaktionsgemisch mit dem Rest der berechneten Luftmenge über eine zweite Katalysatorschicht zu leiten[10]). Bei hochmolekularen Alkoholen erzielt man bessere Ausbeuten, wenn man die Oxydation unter Verwendung von 80—90% der berechneten Menge reinen Sauerstoffs unter vermindertem Druck

[1]) A. W. Hofmann, A. *145*, 357 (1868); B. *2*, 152 (1869); *11*, 1685 (1878).
[2]) Tollens, B. *15*, 1629 (1882); *16*, 917 (1883); *19*, 2133 (1886).
[3]) Loew, J. pr. (2) *33*, 323 (1886); B. *20*, 144 (1887).
[4]) D. R. P. 228697. [5]) C. 1908, I, 114.
[6]) Mason und Wilson, Proc. *21*, 296 (1905).
[7]) Le Blanc und Plaschke, Z. El. *17*, 55 (1911).
[8]) C. 1908, I, 1155; II, 1499.
[9]) Glaessner, C. 1902, II, 731; Öst. Ch. Ztg. *5*, 337.
[10]) Moureu und Mignonac, C. 1920, I, 526; 1921, I, 356, 833; Orloff, *Ж 40*, 203 (1907).

(20—40 mm) und einer Temperatur von 230—300° vornimmt. Benzylalkohol liefert Benzaldehyd, Zimtalkohol Zimtaldehyd in einer Ausbeute von 80—90%. Trillat[1]) läßt zu dem gleichen Zwecke die mit Luft gemengten Dämpfe der zu oxydierenden Alkohole über eine elektrisch geheizte Platinspirale streichen, doch sind die auf diese Weise erzielten Ausbeuten an Aldehyden bzw. Ketonen gering.

Auch Amine lassen sich auf diesem Wege zu Aldehyden oxydieren. Die Reaktion dürfte so verlaufen, daß zunächst unter Wasserstoffabspaltung Aldimine entstehen, die in zweiter Phase durch das bei der Verbrennung des abgespaltenen Wasserstoffs entstehende Wasser hydrolytisch in Aldehyde und Ammoniak gespalten werden[2]):

$$R \cdot CH_2NH_2 \rightarrow R \cdot CH = NH \rightarrow R \cdot CHO.$$

Glatter gelingt die Oxydation der Amine durch Schütteln ihrer wässerigen Lösungen mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver. Glykokoll liefert auf diese Weise Glyoxylsäure[3]).

Ein sehr wirksamer Sauerstoffüberträger ist das Platin, namentlich in Form von Platinmohr oder platiniertem Asbest. Gießt man einige Tropfen Äthylalkohol auf Platinmohr, so erfolgt lebhafte Oxydation zu Acetaldehyd und Essigsäure. Ameisensäure und Oxalsäure werden zu CO_2 und Wasser verbrannt[4]). Zimtalkohol wird zu Zimtaldehyd[5]), Glycerin zu Glycerinaldehyd und Dioxyaceton oxydiert[6]).

Mit Hilfe von fein verteiltem Osmium, wie man es durch Erhitzen von Osmiumammoniumchlorid als Pulver von blaugrauer Farbe erhält, läßt sich nach Willstätter und Sonnenfeld[7]) Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt auf ungesättigte Verbindungen übertragen. Sehr viel wirksamer noch ist kolloidales Osmium, das man als Organosol durch Einpressen von Acetylen in Osmiumtetroxydlösungen gewinnt[8]). Die Oxydationen werden in ähnlicher Weise, wie die Hydrierungen ungesättigter Verbindungen ausgeführt, verlaufen aber weniger glatt. Als Lösungsmittel dient Aceton. 10 g Tetrahydrobenzol absorbierten in Gegenwart von 0,5 g fein verteiltem oder 2 mg kolloidalem Osmium innerhalb 22 Stunden 2550 ccm Sauerstoff = 86% der molaren Menge. Als Oxydationsprodukte werden 1,2-Oxycyklohexanon, Adipindialdehyd und Cyclopentenaldehyd erhalten, deren Entstehung sich auf die primäre Bildung eines Moloxyds zurückführen läßt. Von anderen Elementen zeigt nur noch das Tellur eine ähnliche, wenn auch viel geringere Wirksamkeit.

Kohlenoxyd wird bei Gegenwart von kolloidalem Ir, Pt und Os durch Sauerstoff zu CO_2 oxydiert[9]).

---

[1]) Trillat, Bl. (3) *27*, 797 (1902); *29*, 35 (1903); vgl. auch Löb, Z. El. *18*, 848 (1912). [2]) Trillat, C. r. *136*, 53 (1903); Bl. (3) *29*, 873 (1903).

[3]) Traube und Schönewald, B. *39*, 178 (1906).

[4]) Mulder, Rec. *2*, 44 (1883). [5]) Strecker, A. *93*, 370 (1855).

[6]) Grimaux, Bl. (2) *45*, 481 (1886); C. r. *104*, 1276 (1887); Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. *54*, 127 (1921).

[7]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *46*, 2952 (1913); vgl. auch Auwers, B. *49*, 824 (1916).

[8]) Makowka, B. *41*, 943 (1908); Willstätter und Sonnenfeld, B. *47*, 2814 (1914). Nach Hofmann (B. *45*, 3335 [1912]) enthält diese Lösung wahrscheinlich hydratisches Osmiumdioxyd; vgl. auch Paal, B. *49*, 550 (1916).

[9]) Paal, B. *49*, 548 (1916).

Auch mit Hilfe von Osmiumtetroxyd läßt sich Sauerstoff direkt auf organische Verbindungen übertragen, doch ist seine Wirksamkeit nicht sehr groß. Bei Anwendung höherer Sauerstoffdrucke (10 Atm.) und höherer Temperatur (50—100°) können jedoch recht gute Oxydationswirkungen erzielt werden[1]).

Die Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Luft bei höherer Temperatur wird nach Philipps[2]) durch fein verteilte Metalle sehr begünstigt, und zwar nimmt die katalytische Wirksamkeit derselben in folgender Reihenfolge ab: Os, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au.

Die Fähigkeit zur Übertragung des Sauerstoffs besitzen ferner in mehr oder weniger hohem Grade die Oxyde und Salze derjenigen Elemente, die in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten können, wie Fe, Mn, Cr, Ce, Ni, Vd, Pb.

So läßt sich Toluol mit Eisenoxyd als Überträger durch Luftsauerstoff bei 280° mit 20% Ausbeute zu Benzaldehyd oxydieren; Nickeloxyd wirkt ähnlich oberhalb 150°, Kupferoxyd bei 180—260°[3]). Die ähnliche katalytische Wirkung von Braunkohle, Steinkohle[4]) und Koks[5]) dürfte im wesentlichen auf deren Gehalt an Eisenoxyd zurückzuführen sein.

Vanadiumpentoxyd verwandelt mit Luft gemischten Alkoholdampf in Acetaldehyd und Essigsäure[6]).

Von technischer Bedeutnug ist die Oxydation des Acetaldehyds mit elementarem Sauerstoff zu Essigsäure. Nach D. R. P. 261589 verfährt man in der Weise, daß man den mit Essigsäure verdünnten Aldehyd in Gegenwart von Katalysatoren, wie Vanadinpentoxyd, Uranoxyd, geglühtem Eisenoxyduloxyd, bei 30—80° mit Sauerstoff behandelt; nach D. R. P. 286400 erfolgt die Oxydation zweckmäßig unter einem Sauerstoffüberdruck von ca. 3 Atm. in Gegenwart von Ceroxyd, Kupferacetat, Manganacetat.

Die Oxydation verläuft in zwei Phasen, indem der Acetaldehyd zunächst unter O_2-Aufnahme in Acetpersäure übergeht:

$$\text{I. } CH_3CHO + O_2 = CH_3CO \cdot OOH,$$

die sich bei höherer Temperatur mit einem zweiten Molekül Acetaldehyd zu Essigsäure umsetzt:

$$\text{II. } CH_3CO \cdot OOH + CH_3CHO = 2\,CH_3COOH.$$

Die vorgenannten Katalysatoren beschleunigen im wesentlichen nur die erste Phase, d. h. die Sauerstoffaufnahme, nicht aber die Umsetzung der Acetpersäure mit Acetaldehyd zu Essigsäure. Dagegen sollen nach D. R. P. 269937 und 305550 Manganverbindungen insbesondere Kaliumpermanganat beide Reaktionen beschleunigen, so daß die Ansammlung größerer Mengen Acetpersäure, deren plötzlicher Zerfall Explosionsgefahren bedingt, vermieden wird.

---

[1]) Hofmann, B. *45*, 3329 (1912). [2]) Am. *16*, 163, 255 (1894).
[3]) Woog, C. r. *145*, 124 (1907); vgl. Wohl, C. 1921, II, 1065.
[4]) D. R. P. 203848.
[5]) Woog, l. c. Über Versuche Methan mit Luft bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen zu Formaldehyd zu oxydieren s. D. R. P. 168291, 286731; Morel, J. pharm. chim. (6) *21*, 177; C. 1905, I, 1132.
[6]) Naumann, Möser und Lindenbaum, J. pr. (2) *75*, 146 (1907).

Eine wichtige Anwendung hat die sauerstoffübertragende Wirkung der Oxyde und Salze des Kobalts, Bleis und Mangans zur Beschleunigung des Autoxydationsprozesses der trocknenden Öle gefunden[1]).

Ein Beispiel für die sauerstoffübertragende Wirkung der Cerosalze bildet die Oxydation der Glucose in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Cerhydroxyd. Die Wirkungsweise der Cerosalze beruht darauf, daß das Cerohydroxyd in alkalischer Lösung den Luftsauerstoff unter Bildung des blutrotgefärbten Cerperoxyds $CeO(OH)_4$ aufnimmt, welch letzteres die Glucose oxydiert, wobei es selbst in Ceri- und weiterhin in Cerohydroxyd übergeht[2]). Der abwechselnde Übergang in die Cero-, Ceri- und Peroxydstufe kann an der Farbe der Lösung unmittelbar erkannt werden. Für sich oxydieren sich weder Cerosalze noch Glucose merklich rasch.

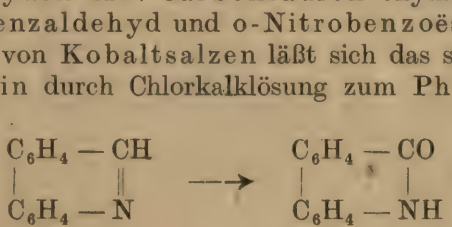
Auch ammoniakalische Kupferlösung besitzt die Fähigkeit, Luftsauerstoff zu übertragen. So wird Harnsäure beim mehrtägigen Schütteln mit Luft und Kupferoxydammoniak zu Harnstoff und Oxalsäure abgebaut[3]).

2. Oxydationen mit gebundenem Sauerstoff.

Die Übertragung des Sauerstoffs von Oxydationsmitteln auf die zu oxydierende Substanz wird, ebenso wie die Übertragung des elementaren Sauerstoffs, durch Verbindungen solcher Elemente begünstigt, die in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten können. Die katalytische Wirkung beruht auf einer Folge von Oxydations- und Reduktionsprozessen, wobei zwischendurch Produkte von erhöhtem Oxydationspotential entstehen.

1. **Hypochlorite.** Nach D. R. P. 127388 werden Benzolhomologe durch Natriumhypochlorit bei Gegenwart von Nickeloxyd oder Nickelchlorür zu Aldehyden bzw. Carbonsäuren oxydiert, o-Nitrotoluol z. B. zu o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoësäure.

Bei Gegenwart von Kobaltsalzen läßt sich das sonst schwer angreifbare Phenanthridin durch Chlorkalklösung zum Phenanthridon oxydieren[4]):



Unter denselben Bedingungen geht Acridin in Acridon über.

Die Darstellung des p-Amino-p-oxydiphenylamins durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gelingt nach D. R. P. 204596 mittels Hypochlorit in Gegenwart von Kupfersalzen.

2. **Chlorate.** Die Alkalichlorate wirken in neutraler oder schwach saurer Lösung nur ausnahmsweise oxydierend. Stark aktivierend auf Chloratlösungen wirken Osmiumtetroxyd, Rutheniumhydroxyd, Vanadin-, Cer-, Kupfer-, Eisen- und Chromverbindungen.

[1]) vgl. Fahrion, Muspratt, Techn. Chem. Erg. Bd. III, 1, S. 488.

[2]) Job, C. r. *134*, 1052 (1902); *136*, 45 (1903); A. ch. (7) *20*, 207 (1900); Chem. Z. *2*, 143 (1902). Über die sauerstoffabsorbierende Wirkung der Cerosalze und anderer „ungesättigter" Metallverbindungen s. Engler und Weisberg, „Kritische Studien über die Autoxydation" (1904), S. 101ff.

[3]) Loew, J. pr. (2) *18*, 298 (1878).

[4]) Pictet und Patry, B. *26*, 1962 (1893).

Von großer technischer Bedeutung ist die aktivierende Wirkung von Kupfer-, Vanadin-, Eisen-, Cer- und Chromverbindungen[1]) auf Chloratlösungen für die Oxydation des Anilins zum Anilinschwarz. Nach Witz[2]) genügt 1 T. Vanadinchlorid, um mit Hilfe der nötigen Chloratmenge 270000 T. Anilinsalz in Anilinschwarz überzuführen. Noch stärkere Wirkung besitzt das Osmiumtetroxyd und Rutheniumhydroxyd. Die Empfindlichkeitsgrenze einer 2%igen Anilin-Chloratlösung liegt bei 0,008 mg Osunumtetroxyd auf 50 ccm.[3]).

Auch zur Oxydation des Dimethylanilins zum Methylviolett wurde vorübergehend Natriumchlorat unter Zusatz von Kupferchlorid verwendet.

Ein vorzügliches, für viele präparative Zwecke brauchbares Oxydationsmittel bilden nach K. A. Hofmann[4]) mit Osmiumtetroxyd aktivierte Lösungen von Natrium- oder Kaliumchlorat. Die Sauerstoffübertragung des Osmiumtetroxyds erfolgt in der Weise, daß dasselbe unter Sauerstoffabgabe in ein niederes Osmiumoxyd Os_2O_5 übergeht, das durch das Chlorat wieder zu OsO_4 oxydiert wird:

$$\text{I. } 2\,OsO_4 = Os_2O_5 + 3\,O; \quad \text{II. } Os_2O_5 + KClO_3 = 2\,OsO_4 + KCl.$$

Das Chlorat wird danach ohne Zwischenbildung anderer Chloroxyde zu Chlorid reduziert. Der Verlauf der Oxydation kann daher durch eine einfache Chlortitration quantitativ verfolgt werden.

Ganz besonders leicht werden Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen durch mit OsO_4 aktivierten Chloratlösungen oxydiert. Die Oxydationswirkung ist derjenigen des Kaliumpermanganats ähnlich. Äthylen wird in Glykol, Allylalkohol in Glycerin übergeführt. Aldehyde werden nur sehr langsam, Ketone und aromatische Verbindungen nicht angegriffen.

Oxydation von Fumarsäure zu Traubensäure. 10 g Fumarsäure werden in 100 ccm Wasser und 5 g Soda gelöst und nach Zusatz von 12 g Natriumchlorat und 0,02 g OsO_4 6—10 Stunden auf 40° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich 7 g saures traubensaures Natrium ab. Aus dem Filtrat erhält man durch Calciumchlorid noch 4 g traubensaures Calcium.

Die Oxydationswirkung von Chloraten, Nitraten und Nitriten wird durch Beimischung von Magnesiumchloridhydrat, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, erheblich verstärkt. So wird Anthracen durch ein Gemisch von Natronsalpeter und Magnesiumchlorid schon bei 130—150° zu Antrachinon oxydiert, während ohne Magnesiumchloridzusatz noch bei 300° keine Oxydationswirkung zu beobachten ist[5]).

3. **Wasserstoffsuperoxyd.** Mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd lassen sich bei Gegenwart geringer Mengen Ferrosulfat nach einem von Fenton[6]) aufgefundenen Verfahren ganz allgemein mehrwertige Alkohole zu den entsprechenden Oxyaldehyden oxydieren; Oxyketone bilden sich meist nur in geringer Menge[7]). Glykol liefert Glykolaldehyd[8]),

[1]) Kruis, Dingl. *212*, 347 (1874); *231*, 77 (1878). [2]) J. *1877*, 1239.
[3]) Hofmann, Ehrhardt und Schneider, B. *46*, 1657 (1913).
[4]) B. *45*, 3331 (1912); *46*, 1657 (1913); *48*, 1585 (1915).
[5]) Hofmann, Quoos und Schneider, B. *47*, 1991 (1914).
[6]) Fenton und Jackson, Soc. *65*, 899 (1894); *75*, 1 (1899); Ch. N. *78*, 178 (1898); vgl. unter „Oxydation". [7]) Neuberg, B. *35*, 962 (1902).
[8]) Fenton und Jackson, Soc. *75*, 575 (1899).

Glycerin Glycerinaldehyd (neben sehr wenig Dioxyaceton), Mannit Mannose, Dulciti-Galaktose usw., vgl. auch Morrell und Crofts, Soc. *77*, 1219 (1900). Oxysäuren und Polyoxysäuren werden nach dem gleichen Verfahren glatt zu Ketonsäure oxydiert[1]). Auch die direkte Einführung von OH-Gruppen in den Benzolkern läßt sich mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat bewirken; Benzol liefert Phenol und Brenzcatechin[2]), p-Oxybenzaldehyd Protocatechualdehyd[3]).

Mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von basischem Ferriacetat können nach Ruff[4]) Hexonsäuren (in Form ihrer Calciumsalze) zu Pentosen abgebaut werden.

Die Oxydation von Morphinchlorhydrat zu Pseudomorphin erfolgt nach Denigès[5]) am einfachsten mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kaliumkupfercyanid.

4. **Persulfate.** Der Sauerstoff der Persulfate wird am besten durch Silberoxyd übertragen. Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei Silbersuperoxyd Ag_2O_2[6]) oder auch Silberpernitrat[7]), das oxydierend wirkt, aber sofort wieder regeneriert wird, solange noch Persulfat vorhanden ist. Auf diesem Wege gelingt die Oxydation des Benzols zu Benzochinon und Maleïnsäure[8]); o- und p-Nitranilin gehen in guter Ausbeute in o- und p-Dinitrobenzol über[9]).

5. **Kaliumpermanganat.** Die Oxydation von Oxalsäure[10]) und Weinsäure[11]) durch Kaliumpermanganat wird durch Mangansalze beschleunigt.

6. **Salpetersäure, Salpetrige Säure, Nitroverbindungen.** Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure wird durch geringe Mengen Vanadinsäure oder Molybdänoxyd außerordentlich verstärkt. Rohrzucker läßt sich so in guter Ausbeute zu Oxalsäure oxydieren[12]).

Mäßig konzentrierte Salpetersäure (D = 1,39) wirkt bei Gegenwart von Mercurinitrat auf aromatische Kohlenwasserstoffe erst oxydierend, dann nitrierend. Benzol liefert so neben Pikrinsäure 38% o-Nitrophenol[13]). In ähnlicher Weise wirkt salpetrige Säure bei Gegenwart von Mercurinitrat. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß in diesen Fällen in der salpetrigen Säure der eigentliche Oxydationskatalysator zu suchen ist. Daß die salpetrige Säure die Oxydationswirkung der Salpetersäure enorm verstärkt, wurde von Behrend[14]) bei der Oxydation von Ketonen mit Salpetersäure beobachtet. Völlig reine Salpetersäure (D = 1,37) wirkt in der Kälte auf Ketone überhaupt nicht ein, während bei Gegenwart einer geringen Menge salpetriger

---

[1]) Fenton und Jones, Soc. *77*, 77 (1900).

[2]) Cross, Bevan und Heiberg, B. *33*, 2015 (1900). [3]) D. R. P. 155731.

[4]) Ruff, B. *31*, 1573 (1898); *32*, 550, 3672 (1899); *33*, 1798 (1900); *34*, 1362 (1901); *35*, 2360 Anm. (1902). [5]) Denigès, Bl. (4) *9*, 264 (1911).

[6]) Kempf, B. *38*, 3963 (1905).

[7]) Baborovsky und Kuzma, Z. El. *14*, 196 (1908).

[8]) Kempf, B. *39*, 3715 (1905).

[9]) Witt und Kopetschni, B. *45*, 1134 (1912).

[10]) Kessler, Pogg. *119*, 227 (1863). [11]) Krutwig, Ph. Ch. *2*, 794 (1888).

[12]) Naumann, Moeser und Lindenbaum, J. pr. (2) *75*, 148 (1907); D. R. P. 228664; 329591.

[13]) Wolffenstein und Böters, B. *46*, 586, 589 (1913); D. R. P. 194883; vgl. auch D. R. P. 153129; 161954; Vignon, C. 1920, III, 665.

[14]) Behrend und Schmitz, A. *277*, 313 (1893); Behrend und Tryller, A. *283*, 210 (1894); vgl. Kiliani, B. *54*, 456 (1921).

Säure, beispielsweise durch Zufügen eines Tropfens rauchender Salpetersäure, sofort eine lebhafte Reaktion einsetzt.

Die Übertragung der oxydierenden Wirkung aromatischer Nitroverbindungen durch Katalysatoren wie Eisen und Eisensalze besitzt für den Fuchsinprozeß (Nitrobenzolverfahren von Coupier) große technische Bedeutung. Nach Häussermann[1]) werden auf 100 Teile Rotanilin und 40 Teile Nitrobenzol 2—3 Teile Eisen angewendet. An Stelle von Eisenchlorid wurden von Schmidt und Baldensperger[2]) Vanadinverbindungen vorgeschlagen.

7. **Schwefelsäure.** Die Oxydation organischer Substanzen durch heiße konzentrierte Schwefelsäure besitzt hauptsächlich auf zwei Gebieten hervorragende Bedeutung: einmal bei der Kjeldahlschen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, zweitens bei der Oxydation des Naphthalins zur Phtalsäure.

Bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung bewirken Hg-, Cu-, Pt- und Mo-Verbindungen eine bedeutende Beschleunigung des Oxydationsprozesses[3]). Die reaktionskinetische Grundlage dieser Methode ist von Bredig[4]) untersucht worden. Die katalytische Wirksamkeit des Quecksilbers äußert sich bei der Oxydation des Anilins bei 275° und Zusatz von ½% Quecksilbersulfat in einer Verdreifachung der Geschwindigkeitskonstante. Außer Quecksilbersulfat ist auch Kupfersulfat ein guter Katalysator. Durch kombinierte Anwendung beider Katalysatoren ergibt sich bei der Anilinoxydation eine erheblich größere Beschleunigung der Reaktion, als sich aus der Wirkung der einzelnen Katalysatoren additiv berechnet. Auch selenige Säure beschleunigt nach Mohrmann[5]) die Oxydationswirkung der Schwefelsäure auf Anilin; vgl. auch Holdermann, B. *39*, 1253 (1906).

Durch Erhitzen von Naphthalin und Schwefelsäure entstehen unterhalb 200° Sulfosäuren. Oberhalb 200° wirkt die Säure oxydierend, indem Phtalsäure und Sulfophtalsäure entstehen. Ein Zusatz von Quecksilber oder Quecksilbersulfat bewirkt eine überraschende Beschleunigung des Oxydationsprozesses[6]), sowie gleichzeitig die Abspaltung der Sulfogruppen aus der Sulfophtalsäure (s. S. 439). Ein Zusatz von 1% Quecksilbersulfat verfünffacht die Oxydationsgeschwindigkeit des Naphthalins bei 275°[7]). Es ist gleichgültig, ob man das Quecksilber als Metall, Mercuro- oder Mercurisulfat zusetzt, da die Überführung in Mercurisulfat durch die heiße Schwefelsäure rasch vor sich geht.

Außer Quecksilbersalzen wurden zur Naphthalinoxydation durch Schwefelsäure die Oxyde des Cers, Lanthans und andere seltene Erden[8]) (Abfälle der Thornitratfabrikation) vorgeschlagen. Das Verfahren ist der Quecksilbermethode ähnlich, bietet jedoch nicht dieselben Vorteile.

Auch bei der Oxydation des Anthrachinons zu Polyoxyanthra-

[1]) Ind. d. Teerfarbstoffe, Stuttgart 1881, S. 24.
[2]) Schmidt u. Baldensperger, *233*, 339 (1879).
[3]) Lit. s. Ladenburg, Handw. *11*, 258.
[4]) Bredig und Brown, Ph. Ch. *46*, 502 (1903).
[5]) Mohrmann, A. *410*, 377 (1915).
[6]) Sapper, vgl. Brunck, Entw. d. Indigofabr. B. *33*, LXXX (1900).
[7]) Bredig und Brown, Ph. Ch. *46*, 502 (1903).
[8]) Ditz, Ch. Ztg. *29*, 581 (1905).

chinonen wird die oxydative Wirkung der rauchenden Schwefelsäure durch Zusatz von Quecksilbersalzen oder seleniger Säure sehr unterstützt[1]).

8. **Anodische Oxydation.** Anodische Oxydationen können in vielen Fällen durch Zugabe von Sauerstoffüberträgern begünstigt werden. So wird Anthracen in schwefelsaurer Suspension elektrolytisch bei Gegenwart von Vanadinsäure glatt zu Anthrachinon oxydiert[2]).

In ähnlicher Weise geht die Oxydation des Anilins zu Chinon vor sich. Auch Cersalze übertragen den anodischen Sauerstoff gut; Naphthalin als Acceptor geht hierbei je nach den Versuchsbedingungen in Naphtochinon oder Phtalsäure über, Anthracen in Anthrachinon[3]).

Die elektrolytische Oxydation von N-Methylpyridiniumsalzen zu N-Methyl-α-pyridonen erfolgt am besten in alkalischer Lösung mit Eisenelektroden bei Gegenwart von Ferricyankalium[4]).

3. Abspaltung von Wasserstoff, Dehydrierung.

Wie bereits S. 397 hervorgehoben, gehört die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen zu den umkehrbaren Reaktionen[5]) und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der ungesättigten Verbindung. So wird Benzol bei 180—200° in Gegenwart von Nickel durch überschüssigen Wasserstoff nahezu quantitativ zu Cyclohexan reduziert, während umgekehrt Cyclohexan bei 300° unter Wasserstoffabspaltung fast vollständig in Benzol übergeht. Diese Umkehrung des Hydrierungsprozesses bezeichnet man als Dehydrierung. Entsprechend den allgemeinen Gesetzen der Katalyse (S. 390) wird die Wasserstoffabspaltung durch die gleichen Katalysatoren beschleunigt, welche die Hydrierung ungesättigter Verbindungen bewirken. Dehydrierungskatalysatoren sind demnach mit abnehmender Wirksamkeit folgende Metalle in feiner Verteilung: Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Fe, Al.

a) **Dehydierung hydroaromatischer Verbindungen.** Paraffinkohlenwasserstoffe spalten in Berührung mit fein verteilten Metallen nur langsam und bei verhältnismäßig hohen Temperaturen Wasserstoff ab[6]). Die Dehydrierung ist in diesem Falle mit einer mehr oder weniger tiefgreifenden Zersplitterung des Moleküls in kleinere Bruchstücke verbunden, die schließlich bis zur Abscheidung von Kohlenstoff führt[7]). Ebenso werden Cyclopentan- und Cycloheptankohlenwasserstoffe bei Temperaturen unterhalb 300° nicht dehydriert[8]). Dagegen zerfallen die Cyclohexankohlenwasserstoffe beim Überleiten über **Palladiumrohr** (Darstellung s. S. 407) bei 280—300° glatt in Wasserstoff und Benzolkohlenwasserstoffe[9]). Di- und Tetrahydrobenzole entstehen hierbei nicht[10]).

---

[1]) D. R. P. 162035. [2]) D. R. P. 172654; vgl. unter „Oxydation" S. 49.
[3]) D. R. P. 152063. [4]) Fischer und Neundlinger, B. *46*, 2544 (1913).
[5]) Skita und Ritter, B. *44*, 668 (1911); Wieland, B. *45*, 484 (1912).
[6]) Vgl. Tausz und Putosocky, B. *52*, 1574 (1919).
[7]) Sabatier und Senderens, A. ch. (8) *4*, 435 (1905); Kusnetzow, B. *40*, 2871 (1907).
[8]) Zelinsky, B. *44*, 3124 (1912); *45*, 3678 (1913).
[9]) Zelinsky, l. c.; Tausz und Putnoky, B. *52*, 1573 (1919).
[10]) Vgl. hierzu Zelinsky und Glinka, B. *44*, 2305 (1911); Böeseken, C. 1918, II, 446.

Die Verwendung von Palladiummohr oder Platinschwarz ist für die Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen derjenigen von fein verteiltem Nickel vorzuziehen, da letzteres bei der hohen Temperatur neben der Dehydrierung einen tieferen Zerfall des Kohlenwasserstoffgerüstes unter Abspaltung von Methan bewirkt. Fein verteiltes Kupfer wirkt ähnlich, aber weniger energisch und erfordert daher höhere Temperaturen[1]).

Die Möglichkeit der Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen ist nicht auf die Kohlenwasserstoffe beschränkt. Hexahydrobenzoësäure geht bei 300° über Palladiummohr im Vakuum destilliert in Benzoësäure über[2]), Cyclohexylamin liefert mit fein verteiltem Nickel bei 350° Anilin. Unter gleichen Bedingungen gehen Piperidin in Pyridin, Tetra- und Dekahydrochinolin in Chinolin über. Interessant ist die Bildung von Indol aus N-Methyl-o-toluidin mit Nickel bei 300—330°[3]):

Über die Dehydrierung von Terpenen und Terpenalkoholen s. Sabatier und Gaudion, C. 1919, III, 261.

b) **Dehydierung primärer und sekundärer Alkohole, katalytische Darstellung von Aldehyden und Ketonen.** Primäre und sekundäre Alkohole zerfallen beim Überleiten ihrer Dämpfe über die obengenannten Dehydrierungskatalysatoren bei 200—300° in Wasserstoff und Aldehyde bez. Ketone. Von den Dehydrierungskatalysatoren ist das aus Kupferoxyd bezw. Kupferhydroxyd reduzierte, fein verteilte Kupfer (Darstellung s. S. 400) am besten geeignet. Nickel ist unbrauchbar, da es bei den eingehaltenen Temperaturen auf die entstehenden Aldehyde und Ketone zersetzend einwirkt: Die Aldehyde zerfallen beispielsweise in CO und Kohlenwasserstoffe. Das weniger aktive Kupfer bewirkt die gleiche Zersetzung erst bei höheren Temperaturen[4]). Platin und Palladium sind zur Dehydrierung der Alkohole nicht geeignet, Kobalt und Eisen sind weniger wirksam und erfordern höhere Temperaturen.

Ein Niederschlagen des Katalysators auf Träger, wie Ton oder Bimsstein, wie es für die Hydrierungen vorteilhaft ist, ist unzweckmäßig, da diese Stoffe die Wasserabspaltung aus den Alkoholen katalysieren.

Die Umwandlung der primären Alkohole in die Aldehyde vollzieht sich am besten bei Temperaturen von 260—300°. Die Ausbeute beträgt infoge der Umkehrbarkeit der Reaktion bei einmaligem Durchleiten ca. 50%. 45% des angewandten Alkohols werden wiedergewonnen. Als Nebenprodukte entstehen in geringer Menge Acetale. Es ist dies die beste Methode zur Darstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen, und der meist üblichen Chromsäureoxydation, namentlich wenn es sich um Darstellung größerer Mengen handelt, bei weitem vorzuziehen.

---

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. *137*, 240 (1903); Mannich, B. *40*, 159 (1906).
[2]) Zelinsky und Uklonskaja, B. *45*, 3677 (1912).
[3]) Sabatier und Gaudion, C. 1918, I, 268; Carrasco und Padoa, C. 1906, II, 683.
[4]) Sabatier und Senderens, C. r. *136*, 738, 921, 983 (1903).

Allylalkohol liefert bei 300° über Kupfer neben wenig Acrolein zu 50% Propionaldehyd, indem der abgespaltene Wasserstoff zur Hydrierung der Doppelbindung verbraucht wird[1]).

Noch leichter als die primären Alkohole zerfallen die sekundären Alkohole in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer in Wasserstoff und Ketone. Die Ausbeuten erreichen hier 75%. Die geeignetste Temperatur liegt bei etwa 300°. Die Reaktion verläuft in gleich glatter Weise bei aliphatischen und hydroaromatischen Alkoholen. Cyclohexanol liefert bei 300° Cyclohexanon[2]), Borneol fast quantitativ Campher[3]), Ketonalkohole geben Diketone, Oxysäureester, Ketonsäureester.

Zur Ausführung der Alkoholdehydrierungen bedient man sich der für die Sabatierschen Hydrierungen beschriebenen Versuchsanordnung, nur fällt natürlich der Wasserstoffstrom fort. Zur Kondensation der letzten Aldehyd- bez. Ketonreste dient eine hintergeschaltete, mit dem angewandten Alkohol gefüllte, gut gekühlte Waschvorrichtung. Der Verlauf der Dehydrierung ist an dem regelmäßigen Gang der Wasserstoffentwicklung leicht zu beurteilen.

Zur Dehydrierung größerer Alkoholmengen wurde von Bouveault[4]) folgende, zweckmäßige Apparatur angegeben:

Dieselbe besteht aus einer gläsernen, besser kupfernen Röhre von 25—30 mm Durchmesser und wechselnder Länge, deren eines Ende auf 10 mm verengt ist und durch den Stopfen eines Kolbens geht, in welchem die Alkoholdämpfe erzeugt werden. Zur Erhitzung auf elektrischem Wege ist die Röhre (wenn sie aus Kupfer besteht unter Isolierung mit Asbestpapier) mit einer Spirale aus Nickelband umwickelt. In das Reaktionsrohr bringt man Röhrchen aus Kupferdrahtnetz, die mit gut gewaschenem, noch feuchtem Kupferhydroxyd gefüllt sind. Man trocknet sie zuerst langsam bei steigender Temperatur im Wasserstoffstrom und reduziert dann langsam bei 300°, was bei einem 80 cm langen Rohr ca. 8 Stunden dauert. Bei der Ausführung der Alkoholspaltung steigen die Alkoholdämpfe durch das Reaktionsrohr und treten nach ihrer teilweisen Umwandlung in Aldehyd in eine Rektifizierkolonne über, deren Länge von der Flüchtigkeit des Aldehyds abhängt. Die weniger flüchtigen Anteile gelangen nicht durch das Reaktionsrohr, sondern direkt in den Entwicklungskolben zurück. Die Temperatur muß sorgfältig durch den Rheostaten, die Dampfentwicklung durch die Wärmezufuhr reguliert werden. Die Temperatur in der Kolonne hält man zweckmäßig etwas höher als der Siedepunkt des Aldehyds ist. Lufteintritt muß (durch H_2-Zuleitung) beim Abkühlen vermieden werden. Bei einer Röhrenlänge von 1 m lassen sich pro Tag 500 g Aldehyd darstellen.

Alkohole vom Siedepunkt 200° aufwärts geben nur gute Aldehydausbeuten, wenn man verminderten Druck und eine Temperatur von nur 200 bis 250° anwendet. Geraniol geht so bei 200° fast vollständig in ein Gemisch von a- und b-Zitral über. Der sonst leicht veränderliche Phenylacetaldehyd ist auf diese Weise aus Phenyläthylalkohol darstellbar.

Zur Dehydrierung der Alkohole ist es nicht in allen Fällen erforderlich, dieselben in dampfförmigem Zustande zu verwenden. So zerfällt Benzhydrol beim Erhitzen mit Palladiummohr auf ca. 200° in Wasser-

---

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. *136*, 983 (1903); vgl. Bouveault, Bl. (4) *3*, 123 (1908).

[2]) Sabatier und Senderens, A. ch. (8) *4*, 466 (1905); Hollemann, Rec. *24*, 19 (1905).

[3]) Aloy und Brustier, Bl. (4) *9*, 733 (1911); C. 1914, II, 712; Ballingall Neave, Soc. *101*, 513 (1912).

[4]) Bouveault, Bl. (4) *3*, 120 (1908).

stoff und Benzophenon[1]), Benzoin mit Platinmohr bei 300° zur Hauptsache in Wasserstoff und Benzil[2]).

Isoborneol wird beim Erhitzen mit Kupfer auf ca. 200° glatt in Wasserstoff und Campher gespalten. Ein Alkalizusatz wirkt in diesem Falle günstig, um den sonst leicht eintretenden Zerfall des Isoborneols in Wasser und Campher zu verhindern[3]).

Über den Zerfall der Ameisensäureester in Gegenwart fein verteilter Metalle speziell Kupfer in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Aldehyde bzw. Ketone gemäß folgender Gleichung:

$$H \cdot COOC_nH_{2n+1} = C_nH_{2n}O + H_2 + CO.$$

siehe Sabatier und Mailhe, C. r. *154*, 49 (1912).

Eine eigenartige Dehydrierungsreaktion zeigt der Formaldehyd. Fügt man zu einer 15%igen Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen konz. Natronlauge etwas Kupferoxydul, so tritt nach 1—2 Minuten äußerst heftige Wasserstoffentwicklung ein, wobei der Formaldehyd in ameisensaures Natron übergeht[4]). Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren[5]):

$$H \cdot CH\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} = H \cdot C\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix} + H_2.$$

c) **Dehydrierung aliphatischer Amine.** Primäre aliphatische Amine zerfallen beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei 300—350° oder weniger vorteilhaft mit Kupfer bei 380—400°, in Wasserstoff und Säurenitrile[6]):

$$R \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot CN + 2\,H_2$$

Sekundäre und tertiäre Amine liefern unter den gleichen Bedingungen Olefine und primäre Amine, welch letztere sofort weiter in Wasserstoff und Nitrile gespalten werden. Di- und Tripropylamin geben schon bei 300° Propylen und Propionitril[7]).

IV. Halogenierung.

1. Chlorierung.

Die Einführung von Chlor in organische Verbindungen durch Substitution, in geringerem Umfange auch die Anlagerung von Chlor an ungesättigte Substanzen kann durch Katalysatoren erheblich beschleunigt werden. Als Chlorierungskatalysatoren dienen teils wasserfreie Chloride, teils die Elemente selbst, seltener deren Oxyde oder Sulfide, die durch Einwirkung des Chlors in ihre Chloride übergeführt werden. Die Fähigkeit zur Chlorübertragung scheint vor allen Dingen solchen Elementen eigen zu sein, die in verschiedenen Chlorierungsstufen auftreten können.

---

[1]) Knoevenagel und Heckel, B. *36*, 2816 (1903).
[2]) Knoevenagel und Tomasczewsky, B. *36*, 2829 (1903).
[3]) D. R. P. 203792; 219043; 219044.
[4]) Loew, B. *20*, 144 (1887); Müller, A. *420*, 241 (1919).
[5]) Wieland, B. *45*, 2606 (1912).
[6]) Sabatier und Gaudion, C. 1917, II, 805; Mailhe und Godon, C. 1918, I, 819.
[7]) Mailhe, C. 1918, II, 527.

Die wichtigsten Chlorüberträger sind: **Eisen** und **Eisensalze** (meist gleichgültig in welcher Oxydationsstufe), **Antimon-, Molybdän-, Phosphorpentachlorid, Schwefel, Jod, Chlorjod, Zinntetrachlorid** und **Aluminiumchlorid, Tier-** und **Holzkohle**; untergeordnete Bedeutung besitzen: **Gold-, Tellur-, Zirkon-, Thalliumchlorid, Vanadinchlorid, Urantetrachlorid, Wismuthtrichlorid,** zuweilen auch **Chlorzink**[1]).

Peinlichster Feuchtigkeitsausschluß ist bei allen katalytischen Chlorierungen erforderlich, da Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Ausbeute in hohem Maße herabsetzt. Je sorgfältiger man die Feuchtigkeit ausschließt, mit um so geringeren Mengen Chlorüberträgern kann man ausreichen[2]).

Die Wirkung der angewandten Katalysatoren scheint im allgemeinen ihrer Konzentration proportional zu sein[3]). Zwischenprodukte, z. B. molekulare Additionsprodukte von Aluminiumbromid an Benzol und Toluol, wie sie von Gustavson[4]) und Bruner[5]) (Aluminiumbromid und Nitrobenzol) aufgefunden worden sind, spielen eine wichtige Rolle. Die Halogenübertragung ist nach ihrer kinetischen Seite hin eingehend untersucht[6]).

Durch das Licht hervorgerufene Chlorierungen, z. B. die Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor[7]), die Anlagerung von Chlor an Benzol und dessen Homologe, sowie die Photochlorierung der Essigsäure werden durch Anwesenheit von Sauerstoff stark verzögert. Die sog. Induktion bei Photochlorierungen ist wahrscheinlich auf den durch gleichzeitige Photoxydation bedingten Sauerstoffverbrauch zurückzuführen[8]). Bei Photobromierungen ist eine hemmende Wirkung des Sauerstoffs nicht beobachtet; vgl. dagegen Bruner, Bl. Acad. Krak. 516 (1910).

Über die Verwendbarkeit der wichtigsten Chlorüberträger geben folgende Beispiele eine Übersicht; vgl. auch unter „Halogengruppe".

Aluminium wird als Chlorüberträger zur Darstellung von Chlorbenzol empfohlen[9]). 1000 Teile Benzol mit 1 Teil Aluminium in Form grober Späne liefern beim Chlorieren 87% Chlorbenzol und 10% Dichlorbenzole.

Aluminiumoxyd und **Alaun** begünstigen die Anlagerung von Chlor an Benzol unter Bildung von Benzolhexachlorid, die unter diesen Bedingungen auch in zerstreutem Tageslicht rasch vor sich geht[10]). Auch in Gegenwart **verdünnter Alkalilaugen** findet die Anlagerung von Chlor an Benzol ohne Mitwirkung des Lichtes glatt statt[11]).

Eisen. Eisen ist der wichtigste Chlorüberträger; es wird in Form von Pulver, Spähnen, Draht, als wasserfreies Chlorid, ausnahmsweise als Chlorür, z. B. zur Chlorierung der m-Oxybenzoësäure nach D. R. P. 74493

[1]) Willgerodt, J. pr. (2) *34*, 264, 547 (1886); *35*, 391 (1887); Page, A. *225*, 199 (1884); L. Meyer, J. pr. (2) *34*, 502 (1886).

[2]) Scheufelen, A. *231*, 168 (1886); Seelig, A. *237*, 178 (1887).

[3]) Goldschmidt und Larsen, Ph. Ch. *48*, 424 (1904); Page, A. *225*, 203 (1884).

[4]) Gustarson, B. *11*, 1841, 2151 (1878).

[5]) Bruner, Ph. Ch. *41*, 532 (1902).

[6]) Bruner, Ph. Ch. *41*, 53 (1902); Slator, Ph. Ch. *45*, 513 (1903).

[7]) Wildermann, Ph. Ch. *42*, 257 (1903); Dyson und Harden, Soc. *83*, 201 (1903). [8]) Luther und Goldberg, Ph. Ch. *56*, 43 (1906).

[9]) Meunier, C. 1920, III, 377.

[10]) Willgerodt, J. pr. (2) *34*, 264 (1886).

[11]) Matthews, Soc. *59*, 166 (1891).

verwendet. Im allgemeinen genügt ein Zusatz von 1% wasserfreiem Eisenchlorid.

Darstellung von Chlorbenzol[1]). In ein Gemisch von 60 g Benzol und 1 g Eisenpulver, daß sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, leitet man einen langsamen Chlorstrom, bis die Gewichtszunahme 20—22 g beträgt. Zur Einleitung der Reaktion erhitzt man das Benzol bis fast zum Sieden und reguliert den Chlorstrom derart, daß die Reaktion innerhalb 3—4 Stunden beendet ist. Das Benzol soll hierbei warm bleiben. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mittels eines Perlenaufsatzes fraktioniert. Man erhält 52 g Chlorbenzol vom Kp. 127—133° und 2 g p-Dichlorbenzol vom F. 53°.

Meist ist es zweckmäßig, das Eisenchlorid vor der Destillation aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, da das Eisenchlorid als salzsäureabspaltender Katalysator (s. S. 445) bei höherer Temperatur die Zersetzung der entstandenen Chlorierungsprodukte bewirkt. Durch Anwendung der Vakuumdestillation und dadurch bedingte niedrigere Temperaturen läßt sich bisweilen die umständliche Entfernung des Katalysators vermeiden. Vgl. die technische Darstellung des Chlorbenzols nach D. R. P. 219242. Man verwendet in diesem Falle ein Gemisch von Eisen und Eisenchlorid. Der nach dem Abdestillieren des Chlorbenzols zurückbleibende Katalysator, der an Wirksamkeit noch gewonnen hat, kann von neuem verwendet werden.

Obiges Verfahren dient mit unwesentlichen Abänderungen zur Darstellung von m-Nitrochlorbenzol[2]), 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol[3]), Tetrachlornitrobenzol[4]) und o-Nitrochlortoluol[5]). In Gegenwart von viel Eisenchlorid und Temperaturen oberhalb 100°, wird im Nitrobenzol die Nitrogruppe durch Chlor verdrängt unter Bildung von Hexachlorbenzol[6]).

Bei der Chlorierung des Naphthalins ist die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel und Einhaltung niederer Temperaturen erforderlich[7]). Über die Chlorierung von dampfförmigem Naphthalin mit Chlor in Gegenwart von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Bimsstein s. Ellis und Mc. Elroy, Ch. Ztg. *33*, Rep. 210 (1909).

m-Dinitrobenzol wird bei direkter Behandlung mit Chlor in der Hauptsache unter unvollständiger Eliminierung der Nitrogruppen in chlorierte Nitrobenzole und Dichlorbenzol verwandelt. Rasch und unter Schonung des Moleküls erreicht man die Chlorierung zum symmetrischen Dinitrochlorbenzol, wenn man Chlor bei Gegenwart von **Eisendraht** (ca. 10%) in das geschmolzene Dinitrobenzol einleitet[8]). In analoger Weise läßt sich Dinitronaphthalin chlorieren[9]).

Eine wichtige technische Verwendung haben das Eisen bzw. Eisenchlorid bei der Vereinigung des Acetylens mit Chlor zu Acetylentetrachlorid gefunden. Nach dem Verfahren von Griesheim-Elektron (D. R. P. 204833) wird mit Eisen als Kontaktsubstanz und Sand als Verdünnungsmittel gearbeitet, während Ornstein[10]) und E. Hoofer und Mugdan[11])

---

[1]) Ullmann, Org. chem. Praktikum, Leipzig, 1908, S. 167.
[2]) Varnholt, J. pr. (2) *36*, 25 (1887).
[3]) D. R. P. 167297; Schwalbe, Schulz und Jochheim, B. *41*, 3794 (1908).
[4]) Page, A. *225*, 207 (1884). [5]) D. R. P. 82140.
[6]) Page, A. *225*, 208 (1884). [7]) D. R. P. 234912.
[8]) D. R. P. 108165. [9]) D. R. P. 134306.
[10]) D. R. P. 241559. [11]) A. P. 985528.

Eisen bzw. Eisenchlorid als Katalysator und Acetylentetrachlorid selbst als Lösungsmittel für die Gase verwenden.

Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid finden einerseits zur Kernchlorierung aromatischer Verbindungen[1]), andererseits zur Darstellung des Acetylentetrachlorids nach dem Verfahren des Konsortiums für elektrochemische Ind., Nürnberg[2]), Verwendung.

Darstellung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid[3]). 5 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 30 kg Antimonpentachlorid auf 200° erhitzt, und 8—12 Stunden Chlor eingeleitet. Hierauf wird das Antimonpentachlorid und das gebildete Tetrachlorphtalsäureanhydrid durch Destillation getrennt.

Bei der außerordentlich großen Menge des angewandten Antimonpentachlorids kann diese Reaktion kaum mehr zu den katalytischen gezählt werden.

Aus Nitrobenzol wird bei Anwendung von Antimontrichlorid als Katalysator und der berechneten Chlormenge m-Nitrochlorbenzol gewonnen[4]).

p-Toluolsulfochlorid liefert beim Chlorieren in Gegenwart von Antimontrichlorid (ca. 2%) Mono-, Di- und Tri-chlor-p-toluol-sulfochlorid[5]).

Molybdänpentachlorid (Darstellung s. Liechte und Kempe, A. *169*, 344 [1873]) beschleunigt ausschließlich die Kernchlorierung aromatischer Substanzen. Die Einführung aliphatisch gebundenen Chlors wird durch die Gegenwart von Molybdänpentachlorid nicht erleichtert[6]).

Jod und **Chlorjod** gestatten bei Zusatz von 2—12% die glatte Einführung von Chlor in aromatische Kohlenwasserstoffe[7]).

Auch die Anlagerung von Chlor an Benzol[8]) und Acetylen[9]) wird durch Jod bzw. Chlorjod begünstigt.

Technische Anwendung hat die Chlorierung bei Gegenwart von **Jod und konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure** zur Darstellung von Tetrachloranthrachinon[10]) und Tetrachlorphtalsäureanhydrid[11]) gefunden.

Ein energisches Chlorierungsmittel ist **Antimonpentachlorid in Gegenwart von Jod.** Aus Benzaldehyd erhält man auf diesem Wege 2,5-Dichlorbenzaldehyd[12]), Anthrachinon liefert Heptachloranthrachinon und Perchlorbenzoylbenzoësäure, Acridon und Xanthon, Octachlor-acridon und Octachlorxanthon[13]).

[1]) Perchlorierung aromatischer Substanzen s. Ruoff, B. *9*, 1483 (1876).
[2]) D. R. P. 154657; Ssabanejew, A. *216*, 241, 262 (1883); Berthelot und Jungfleisch, A. Suppl. *7*, 252 (1870). [3]) D. R. P. 32564.
[4]) Beilstein und Kurbatow, A. *182*, 102 (1876).
[5]) D. R. P. 133000; 210856.
[6]) Aronheim, B. *8*, 1400 (1875); *9*, 1788 (1876); Page, A. *225*, 197 (1884); Seelig, A. *237*, 129 (1887).
[7]) Müller, Soc. *15*, 41 (1862); Beilstein und Geitner, A. *139*, 333 (1866); Krafft und Merz, B. *8*, 1296 (1875); Ruoff, B. *9*, 1483 (1876); Krafft, B. *10*, 801 (1877); Klason, B. *20*, 2377 (1887); D. R. P. 30329; 33064.
[8]) Slator, Ph. Ch. *45*, 513 (1903).
[9]) Mouneyrat, Bl. (3) *19*, 448 (1898). [10]) D. R. P. 228901.
[11]) D. R. P. 50177. [12]) Gnehm und Bänziger, A. *296*, 62 (1897).
[13]) Eckert und Steiner, B. *47*, 2628 (1914).

Zinntetrachlorid[1]) und **Aluminiumchlorid**[2]) sind in ihrer Wirkung den vorgenannten Chloriden ähnlich.

Über die Chlorierung des Benzaldehyds in Gegenwart von **Chlorzink** s. D. R. P. 33064.

Schwefel dient gelegentlich als vorzüglicher Katalysator zur Einführung von Chlor in aliphatische Verbindungen. So erhält man Monochloressigsäure in vorzüglicher Ausbeute durch Einleiten von Chlor in ein siedendes Gemenge von 1 Mol. Schwefel und 2 Mol. Eisessig. In der Kälte entsteht im wesentlichen Acetylchlorid[3]).

Ein Gemisch von Chlorschwefel und Eisen wird vom Salzbergwerk Neustaßfurt zur Vereinigung von Chlor mit Acetylen verwendet[4]).

Für die Benzolchlorierung erweist sich Schwefel und ebenso Selen als unwirksam, **Tellur** dagegen als vorzüglicher Katalysator[5]).

Phosphorpentachlorid dient als gelegentlicher Katalysator zur Einführung von Chlor in die Seitenkette aromatischer Verbindungen.

Darstellung von Benzylchlorid[6]). 100 g Toluol und 5 g Phosphorpentachlorid werden in einem Kolben tariert, dann am gut wirkenden Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein ziemlich kräftiger Strom von getrocknetem Chlor eingeleitet. Wenn die Gewichtszunahme 37% beträgt, wird die Operation unterbrochen und die Reaktionsflüssigkeit fraktioniert destilliert. Die Fraktion von 160—190° wird durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt. Sdp. 176°. Ausbeute etwa 50 g.

Vergl. auch die Chlorierung des o-Chlortoluols (Erdmann, A. *272*, 150 [1892]) und die Darstellung von Benzylchloridsulfochlorid (D. R. P. 234913).

Holzkohle und **Tierkohle** bewirken die glatte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen[7]).

2. Bromierung.

Als Bromüberträger finden **Eisen, Eisenchlorid, Eisenbromid, Aluminium, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Jod** und **Schwefel** Verwendung. Die Wirkungsweise dieser Katalysatoren ist im allgemeinen derjenigen der Chlorüberträger analog. **Eisen, Eisenchlorid** und **Eisenbromid** sind die wichtigsten Bromüberträger; sie dienen sowohl zur Einführung von Brom in aliphatische Verbindungen, speziell aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkylhaloïde, wie zur Kernbromierung aromatischer Verbindungen.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer[8]) und seinen Mitarbeitern nimmt jeder normale Paraffinkohlenwasserstoff bei der Bromierung in Gegenwart von Eisendraht als Überträger soviel Bromatome auf, als er Kohlenstoffatome enthält, indem an jedes Kohlenstoffatom ein Bromatom tritt.

---

[1]) Pétricou, Bl. (3) *3*, 189 (1890); Goldschmidt und Larsen, Z. ph. C. *48*, 424 (1904).

[2]) Mouneyrat, Bl. (3) *17*, 797 (1897); *19*, 448 (1898); A. ch. (7) *20*, 485 (1900); Bornwater und Hollemann, Rec. *31*, 221 (1912).

[3]) Auger und Béhal, Bl. (3) *2*, 145 (1889); Russanoff, B. *25*, Ref. 334 (1892).

[4]) D. R. P. 174068. [5]) Willgerodt, J. pr. (2) *34*, 268 (1886).

[6]) E. Fischer, Anleitung zur Darst. org. Präp. 8. Aufl., S. 33.

[7]) Paterno, G. *8*, 233 (1878).

[8]) V. Meyer und Müller, J. pr. (2) *46*, 161 (1892); B. *24*, 4247 (1891); V. Meyer und Petrenko-Kritschenko, B. *25*, 3304 (1892); Kronstein, B. *24*, 4245 (1891); *54*, 1 (1921); Herzfelder, B. *26*, 2436 (1893).

Darstellung von Tribromhydrin (1,2,3-Tribrompropan). Ein Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid oder Propylenbromid und 1 Mol. Brom und etwas Eisendraht, wird am Rückflußkühler auf ca. 80° erwärmt. Die Reaktion ist nach 10 Min. beendet. Das Reaktionsprodukt siedet bei 218—220° und erstarrt beim Abkühlen zu schönen Krystallen.

Zur Darstellung von Äthylenbromid muß das Gemisch von je 1 Mol. Bromäthyl und Brom mit Eisendraht 1 Stunde im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt werden[1]).

Nach D. R. P. 330642 erhält man Brommethyl durch Überleiten eines Methan-Bromdampfgemisches über Eisenpulver bei 250—300°.

Bei der Bromierung von Chloralkylen mit Brom und Eisen wird das Chlor durch Brom verdrängt.

Energischer wie Eisendraht wirkt nach Willstätter und Bruce[2]) Eisenpulver als Überträger. 1,2-Dibromcyclobutan, das gegen Brom allein sehr widerstandsfähig ist und auch in Gegenwart von Eisendraht kaum angegriffen wird, wird mit Brom und Eisenpulver unter stürmischer Reaktion in ein Tetrabrombutan übergeführt.

Darstellung von Brombenzol[3]). Unter Kühlung mit fließendem Wasser läßt man zu 120 ccm Benzol und 2 g Eisenfeilspänen in einem mit Kühler versehenen Bromierungskolben 50 ccm Brom langsam zutropfen. Nach einigen Minuten beginnt lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff, der in Wasser aufgefangen wird. Nach ca. 1 Stunde wird die schließlich träge Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Man wäscht mit Wasser, Natronlauge, hierauf wieder mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Die Fraktion 140—170° liefert bei nochmaliger Destillation 95 g Brombenzol vom Kp. 154—160°.

Bei Verwendung von wasserfreiem Eisenchlorid läßt sich die Bromierung leicht bis zum Hexabrombenzol treiben[4]). Nitrobenzol liefert mit Brom und Eisenchlorid auf 100° erhitzt glatt p-Nitrobrombenzol.

Mangan übt auf die Kernbromierung des Benzols nur eine geringe Wirkung aus[5]).

Aluminium, Aluminiumchlorid und **Aluminiumbromid** sind energische Bromüberträger[6]). Durch Einleiten von Benzoldampf in überschüssiges, mit Aluminiumbromid versetztes Brom erhält man schon bei 0° Hexabrombenzol[7]).

Darstellung von Pentabrom-α-Naphtol. In 150 g Brom trägt man nach und nach unter Abkühlung 1 g Aluminium ein, das sich unter Feuererscheinung löst, kühlt auf 0° ab und gibt allmählich 10 g α-Naphtol zu. Nach Beendigung der HBr-Entwicklung dunstet man das Brom ab. Der Rückstand liefert nach dem Auskochen mit Kumol das Pentabromderivat. Ähnlich bromiert man p-Äthylphenol zum Tetrabrom-p-äthylphenol.

Läßt man Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf polyalkylierte Benzolkohlenwasserstoffe einwirken, so beobachtet man häufig eine Abspaltung der Seitenketten und zwar wird stets das längste Alkylradikal zuerst eliminiert[8]).

[1]) V. Meyer und Müller, B. *24*, 4249 (1891).
[2]) Willstätter u. Bruce, B. *40*, 3983 (1907).
[3]) Henle, Anl. f. d. org. präp. Praktikum, 1909, S. 23.
[4]) Scheufelen, A. *231*, 189 (1885).
[5]) Gay, Ducelliez und Raynaud, C. 1914, II, 398.
[6]) Leroy, Bl. (2) *48*, 210 (1887); Roux, A. ch. (6) *12*, 347 (1887).
[7]) Gustavson, B. *10*, 971 (1877).
[8]) Boudroux, Bl. (3) *19*, 888 (1898); vgl. auch Beilstein und Kuhlberg, A. *150*, 309 (1869); *152*, 247 (1869); Tawildarow, A. *150*, 312 (1869).

Im Zusammenhang hiermit sei auf die eigentümliche, unter der Einwirkung des Aluminiumbromids erfolgende Übertragung von Brom von einem Molekül auf ein anderes hingewiesen[1]).

Bei der energischen Bromierung von Cyclohexan und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumbromid erhält man gebromte Benzolderivate[2]). So liefert 1,4-Dimethylcyclohexan Tetrabrom-p-xylol, 1,3-Dimethylcyclohexan Tetrabrom-m-xylol[3]). Diese Reaktionen sind häufig von Umlagerungen begleitet.

Jod überträgt Brom in ausgezeichneter Weise[4]). Schwefelkohlenstoff wird durch zweitägiges Erhitzen mit Brom unter Zusatz von Jod in Tetrabromkohlenstoff verwandelt[5]).

Benzol liefert bei der Bromierung in Gegenwart von Jod Di- und Hexabrombenzol[6]).

Darstellung von p-Dibrombenzol. Man versetzt 50 g Benzol mit 5 g Jod und gibt allmählich 220 g Brom hinzu. Das Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge und heißem Wasser gewaschen, die erstarrte Masse zwischen Fließpapier abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Eine besondere Bedeutung hat das Jod als Bromüberträger durch die von Baeyer und Villiger[7]) ausgeführte erschöpfende Bromierung der Terpenkohlenwasserstoffe erhalten. Die Bromwasserstoffadditionsprodukte der Terpene liefern hierbei zunächst Derivate des Benzolhexabromids, die durch Bromentziehung in die den Terpenen zugrunde liegenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt werden[8]).

Schwefel beschleunigt wie die Chlorierung, so auch die Bromierung der Essigsäure und deren Homologen[9]).

Brom und Bromschwefel dienen zur Bromierung aromatischer Amine, Chinolin usw.[10]).

Über die Verwendung von Chlorzink und Quecksilber-chlorid bzw. -bromid als Bromüberträger s. Schiaparelli, G. 11, 70 (1882); Lazarew, *Ж 22*, 287 (1890).

Bisweilen übt das Lösungsmittel, in dem die Bromierung ausgeführt wird, einen hervorragenden Einfluß auf den Verlauf derselben aus. So liefert Acetyl-o-amino-acetophenon $C_6H_4\begin{cases}(1)\ CO\cdot CH_3\\(2)\ NH\cdot CO\cdot CH_3\end{cases}$ bei der Bromierung in Wasser oder Eisessiglösung 5-Brom-2-acetamino-acetophenon, während in konzentrierter Schwefelsäure, Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung, ebenso wie bei der Bromierung mit Bromdampf ohne Anwendung eines Lösungsmittels das Brom vorwiegend in die Methylgruppe des Acetophenons eintritt[11]).

[1]) Dumreicher, B. *15*, 1866 (1882); Leroy, Bl. (2) *48*, 214 (1887); Kohn und Müller, M. *30*, 407 (1909); Kohn und Bum, M. *33*, 923 (1912).

[2]) Markownikoff, C. r. *115*, 440 (1892); B. *25*, Ref. 857 (1892); A. *301*, 187 (1898); Zelinsky und Naumon, B. *31*, 3207 (1898).

[3]) Zelinsky, B. *28*, 782 (1895).

[4]) Müller, Soc. *15*, 41 (1862). [5]) Bolas und Groves, B. *3*, 508 (1870).

[6]) Geßner, B. *9*, 1506 (1876); vgl. auch Schramm, B. *18*, 607 (1885).

[7]) Baeyer u. Villiger, B. *31*, 1401, 2067 (1898); *32*, 2429 (1899).

[8]) Ausführungsform s. Stoermer, „Oxydation".

[9]) Genvresse, Bl. (3) *7*, 365 (1892); *11*, 888 (1904).

[10]) Edinger, J. pr. (2) *54*, 357 (1896).

[11]) Baeyer und Bloem, B. *17*, 966 (1884); vgl. auch Paal, B. *28*, 2409 (1895).

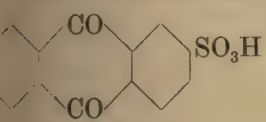
3. Jodierung.

Im Gegensatz zur Chlorierung und Bromierung spielen Katalysatoren bei der Einführung von Jod in organische Verbindungen nur eine sehr geringe Rolle.

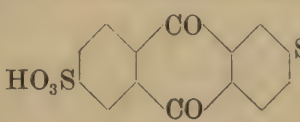
Die Anlagerung von Jod an Phenylpropiolsäure, Stearolsäure in Schwefelkohlenstoff verläuft glatter in Gegenwart von **Eisenpulver**[1]).

4. Sulfierung.

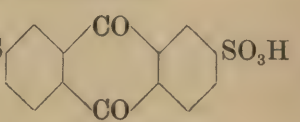
Bei der Sulfierung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure entstehen zur Hauptsache Anthrachinon-β-sulfosäuren, also Anthrachinon-β-monosulfosäure und Anthrachinon-2,6- und -2,7-disulfosäure:



A-β-sulfosäure

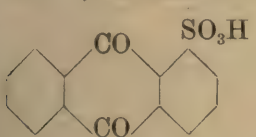


A-2,6-disulfosäure

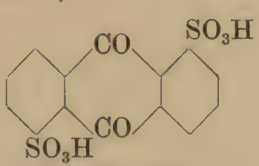


A-2,7-disulfosäure

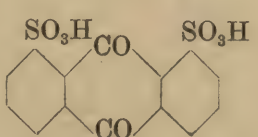
α-Sulfosäuren werden bei dieser Arbeitsweise in bestem Falle nur in minimalen Mengen erhalten[2]). In Gegenwart geringer Mengen **Quecksilbersulfat** wird letztere Reaktion stark katalytisch beschleunigt, so daß man in diesem Falle in erster Linie α-Sulfosäuren, d. h. Anthrachinon-α-monosulfosäure und bei energischerer Einwirkung des Sulfierungsmittels Anthrachinon-1,5- und -1,8-disulfosäure erhält[3]):



A-α-sulfosäure



A-1,5-disulfosäure



A-1,8-disulfosäure

Die Sulfierung geht unter diesen Bedingungen bei niedrigerer Temperatur und geringerem Anhydridgehalt der Schwefelsäure vor sich. An Stelle von Quecksilbersulfat können auch Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber verwendet werden. Wahrscheinlich spielen quecksilberorganische Verbindungen als Zwischenprodukte bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle[4]).

Darstellung von Anthrachinon-α-monosulfosäure. 100 g Anthrachinon, 0,5 g Quecksilber, 110 g rauchende Schwefelsäure von 29% SO_3 werden 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die flüssige Masse in ca. 800 g kaltes Wasser eingetragen, zerkocht und von unangegriffenem Anthrachinon befreit. In dem sulfierten Teil (ca. 70% des angewandten Anthrachinons) befindet sich als Hauptprodukt die Anthrachinon-α-monosulfosäure (neben Disulfosäuren). Ihre Isolierung erfolgt am besten als Kalium- oder Kalziumsalz[5]).

Andere Darstellungsmethode[6]). 100 g Anthrachinon, 1 g Mercurosulfat (beide fein zerrieben, da hiervon die Löslichkeit der Quecksilberverbindung in Schwefelsäure

---

[1]) **Liebermann und Sachse**, B. *24*, 2588, 4112 (1891).

[2]) Dünschmann, B. *37*, 331 (1904); Liebermann und Pleus, B. *37*, 646 (1904).

[3]) Iljinsky, B. *36*, 4194 (1903); Schmidt, B. *37*, 66 (1904); D. R. P. 149801; 157123.

[4]) Dimroth, B. *31*, 2154 (1898); *32*, 758 (1899); *35*, 2032, 2853 (1902); *40*, 2411 (1907).

[5]) Iljinsky, B. *36*, 4197 (1903). [6]) Schmidt, B. *37*, 66 (1904).

abhängt) und 120 g Oleum von 20% SO_3 werden unter Rühren 1 Stunde auf 150° erhitzt. Die Masse wird hierauf mit 1400 ccm Wasser vermischt, durchgekocht und vom Anthrachinon befreit. Das klare Filtrat wird auf 80—90° erhitzt und langsam mit 60 ccm einer gesättigten KCl-Lösung versetzt, wobei sich das Anthrachinon-α-monosulfosaure Kali in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Das Salz wird bei einer Temperatur von 60—70° abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 75%, berechnet auf das sulfierte Anthrachinon.

Darstellung von 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren. Man erhitzt[1]) 100 g Anthrachinon, 1 g Quecksilber, 200 g Schwefelsäure mit 40% SO_3-Gehalt langsam auf 160° und hält das Gemisch 1 Stunde auf dieser Temperatur. Die Hauptmenge der Sulfosäuren besteht aus 1,5-Disulfosäure. Neben 1,8- treten auch geringe Mengen von 1,7- und 1,6(?)-Säure auf[2]). Die Trennung erfolgt mittels der Kalksalze.

Andere **Darstellung von 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren.** Sie können auch erhalten werden, wenn man 100 g Anthrachinon, 1 g gefälltes Quecksilberoxyd und 200 g Oleum von 40—45% SO_3 auf 130° erhitzt[3]), wobei in der Regel unter Selbsterwärmung starke Reaktion eintritt. 150—160° soll nicht überschritten werden. Man erhitzt so lange, bis eine in Wasser gegossene Probe sich vollkommen klar löst und das SO_3 fast ganz verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die gebildete 1,5-Disulfosäure in Krystallen quantitativ ab, während die 1,8-Säure gelöst bleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man das Gemisch mit 100—200 g Schwefelsäure von 60° Bé., saugt die 1,5-Säure über Asbest ab und wäscht mit Schwefelsäure derselben Konzentration. Die von der 1,5-Säure abfiltrierte Lösung wird mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser vermischt; beim Erkalten scheidet sich die 1,8-Säure in Nadeln ab. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Salzsäure oder über die Kalisalze[4]).

Dem Anthrachinon ähnlich verhalten sich dessen Derivate wie Alizarin[5]), Anthraflavinsäure[6]) und die gechlorten Anthrachinone[7]) bei der Sulfierung in Gegenwart von Quecksilbersulfat.

Gemäß D. R. P. 214156 wird der Sulfierungsprozeß auch durch Zusatz von **Vanadinsalzen** beschleunigt.

Da die richtungändernde Wirkung des Quecksilberzusatzes auf einer katalytischen Beschleunigung einer gegenüber dem Hauptsulfierungsvorgang langsam verlaufenden Nebenreaktion beruht[8]), kann nur in den Fällen eine Änderung des Sulfierungsergebnisses durch Quecksilber erwartet werden, wo die Hauptreaktion keine allzu große Geschwindigkeit besitzt. Die an sich rasch verlaufende Sulfierung des Toluols, Phenols[9]) und α-Naphtols wird daher durch Zusatz von Quecksilbersulfat nicht geändert. Dagegen ist außer beim Anthrachinon und seinen Derivaten auch beim Benzol und der Benzoësäure ein Einfluß des Quecksilbers auf den Verlauf der Sulfierung beobachtet. Beim Anilin äußert sich der Quecksilberzusatz lediglich in einer gesteigerten Oxydationswirkung der Schwefelsäure[10]).

Beim **Sulfieren von Benzol**[11]) durch reine konz. Schwefelsäure bei 240—250° entsteht fast nur Benzol-m-disulfosäure; daneben treten kleine Mengen p-Disulfosäure auf, bei 1½ stündigem Erhitzen bis zu 1%. Wird der Schwefelsäure eine geringe Menge (1%) Quecksilber zugesetzt, so entstehen Benzol-m- und -p-disulfosäure im Verhältnis 2:1. Die Änderung des Reaktion-

---

[1]) Iljinsky, B. *36*, 4197 (1903).

[2]) Über die Darstellung der 1,7-Disulfosäure aus α-Monosulfosäure s. Iljinsky, B. *36*, 4198.

[3]) Schmidt, B. 37, 66 (1904).

[4]) Vgl. auch D. R. P. 157123; 149801; 235776.

[5]) D. R. P. 205965.

[6]) D. R. P. 210863.

[7]) Schilling, B. *46*, 1006 (1913).

[8]) Vgl.: dagegen Martinet, C. 1921 III, 224.

[9]) Obermiller, B. *41*, 698 (1908).

[10]) Holdermann, B. *39*, 1250 (1906).

[11]) Behrend und Mertelsmann, A. *378*, 352 (1910); Mohrmann, A. *410*, 373 (1915).

verlaufs beruht in diesem Falle darauf, daß m- und p-Benzoldisulfosäure beim langandauernden Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 240—250° wechselseitig bis zur Einstellung eines Gleichgewichts ineinander übergehen, welches bei rund 1 Teil p-Säure auf 2 Teile m-Säure liegt. Diese Umwandlung wird durch Quecksilber beschleunigt. Geringe katalytische Wirkungen zeigen ferner mit abnehmender Stärke: Al, Fe, Pb, As, Bi und Cd; Mn ist fast wirkungslos. Selenige Säure beschleunigt lediglich die Oxydationswirkung der Schwefelsäure. Auch Natriumsulfat scheint die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Benzoldisulfosäuren zu beschleunigen, insofern, als Benzol-m- und -p-disulfosaures Natron beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 240—250° in kurzer Zeit in Benzol-1,3,5-trisulfosäure übergehen, während die freien Sulfosäuren unter diesen Bedingungen nicht weiter sulfiert werden.

Bei der **Sulfierung der Benzoësäure**[1]) tritt die Sulfogruppe bei Abwesenheit von Katalysatoren ausschließlich in die m- und p-Stellung, während bei Gegenwart von Quecksilber o-Sulfobenzoësäure in einer Menge bis zu 7,5% erhalten wird. Auch hier ist eine mercurierte Verbindung als Zwischenprodukt anzusehen (o-Sulfatomercuribenzoësäure $1,2\text{-}C_6H_4(CO_2H)Hg \cdot SO_4H$), die dann mit Schwefelsäure in o-Sulfobenzoësäure und $HgSO_4$ übergeht. Die direkte Sulfierung (in m- und p-Stellung) verläuft selbst bei Anwendung von Quecksilbersalzen noch rascher und tritt deshalb stark in den Vordergrund[2]).

Darstellung von o-Sulfobenzoësäure. 30 g Benzoësäure, 180 g konzentrierte Schwefelsäure und 3 g Quecksilbersulfat werden 45 Stunden auf 135° erhitzt und mit einem Rührwerk gleichmäßig durchgerührt. Dann wird in Wasser gegossen, unveränderte Benzoësäure durch Ausäthern entfernt, die Sulfosäuren auf Natronsalz verarbeitet und zur Bestimmung des Gehalts an Isomeren durch Natronschmelze in Oxybenzoësäuren verwandelt. Ausbeute an o-Sulfobenzoësäure 5—7½ %.

Die Umkehrung des Sulfierungsvorganges, d. h. die hydrolytische Abspaltung der Sulfogruppen kann ebenfalls durch Quecksilbersulfat katalytisch beeinflußt werden. So wird die Anthrachinon-α-sulfosäure beim Kochen mit wasserhaltiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat leicht unter Bildung von Anthrachinon gespalten, was ohne Katalysator nur sehr unvollkommen gelingt[3]).

Ein Einfluß auf die Stellung der eintretenden Sulfogruppe kann auch mittels **Borsäure** ausgeübt werden. Sulfiert man nämlich 1,4-Aminooxyanthrachinon, so tritt die Sulfogruppe in den substituierten Kern; bei Gegenwart von Borsäure wird jedoch der unsubstituierte Kern, und zwar in β-Stellung, sulfiert[4]). Es dürfte sich in diesem Falle, schon in Anbetracht der großen erforderlichen Menge an Borsäure, kaum um einen katalytischen Vorgang handeln. Wie in ähnlichen Fällen entstehen jedenfalls zunächst Borsäureester, die, vielleicht aus sterischen Gründen, einen anderen Sulfierungsverlauf aufweisen, als wie die freien Phenole.

---

[1]) Dimroth und v. Schmaedel, B. *40*, 2413 (1907).

[2]) Vergrößert man die Geschwindigkeit des direkten Prozesses noch durch Arbeiten mit rauchender Schwefelsäure und höherer Temperatur, so tritt die Menge der o-Sulfosäure so zurück, daß sie sich dem Nachweis entzieht. Hieraus erklärt sich, daß Holdermann, B. *39*, 1252 (1906) sie nicht erhalten konnte.

[3]) D. R. P. 160104.

[4]) D. R. P. 161035.

Erwähnt sei schließlich, daß auch völlig indifferente, poröse Substanzen, wie Infusorienerde[1]) und Tierkohle[2]) wohl infolge ihrer Capillaritätswirkung die Sulfierung häufig günstig beeinflussen.

5. Nitrierung.

Salpetrige Säure beschleunigt den Nitrierungsvorgang beim Phenol, nicht aber beim Benzol. Die Wirksamkeit der salpetrigen Säure kann nicht auf eine intermediäre Nitrosophenolbildung zurückgeführt werden[3]).

Versuche, die Nitrierungsgeschwindigkeit sowie den Ort der eintretenden Nitrogruppe durch Zusatz von Hg, Cu, Co und Ni beim Toluol, Anthrachinon u. a. zu beeinflussen, waren ergebnislos[4]).

6. Diazotierung.

Lange Zeit wurden die Sulfosäuren der Aminonaphtole für nicht diazotierbar gehalten[5]); manche liefern Diazokörper in schlechter Ausbeute[6]). In den meisten Fällen wirkt die salpetrige Säure in Gegenwart freier Mineralsäure oxydierend[7]) und verursacht die Bildung von Naphtochinonsulfosäuren.

Die Diazotierung gelingt jedoch leicht, wenn man die freien Aminonaphtolsulfosäuren in konzentrierter Suspension mit Natriumnitrit unter Zusatz von 1 Mol. Chlorzink oder geringer Mengen eines neutralen Cuprisalzes behandelt. In diesem Falle wird die Diazotierung stark beschleunigt und die Oxydationswirkung der salpetrigen Säure auf ein Minimum reduziert oder völlig unterdrückt[8]).

Kupferchlorür und andere Cuprosalze werden durch salpetrige Säure zur Cupriform oxydiert. Daher tritt auch bei Anwendung dieser Salze dieselbe katalytische Wirkung ein. Ferro- und basische Ferrisalze katalysieren in beschränktem Maße in gleicher Richtung.

Darstellung von 1-Diazo-2-naphtolsulfosäure. Vermischt man eine mit Eis gekühlte dünne Paste von 12 kg 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure in 50 l Wasser mit einer kalten konzentrierten Lösung von 1 kg Kupfersulfat und läßt alsbald unter Rühren eine konzentrierte Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in dünnem Strahle zufließen, so findet sofort Diazotierung statt. Die klare orangegelbe Lösung filtriert man von etwas unveränderter Aminosäure ab und fällt durch konzentrierte Salzsäure die 1-Diazo-2-naphtolsulfosäure als dicken Krystallbrei aus.

In ähnlicher Weise werden die Aminonaphtole selbst in ihre Diazoverbindungen bzw. Diazooxyde übergeführt[9]). Ohne Kupfersalz geht die Diazotierung nur schwer von statten.

Darstellung von Naphtalin-1,2-Diazooxyd. 20 kg 1-Amino-2-naphtol, gelöst in 1500 l Wasser, läßt man unter Rühren langsam zu einer Lösung von 8 kg Na-Nitrit und 5 kg Kupfersulfat in 500 l Wasser fließen. Die beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten auftretende graugelbe Trübung verschwindet rasch wieder. Aus der

---

[1]) D. R. P. 71556. [2]) D. R. P. 74639.
[3]) H. Martinsen, Z. ph. C. *50*, 385 (1905).
[4]) Holdermann, B. *39*, 1255 (1906). [5]) Witt, B. *21*, 3475 (1888).
[6]) Reverdin und de la Harpe, B. *26*, 1283 (1893).
[7]) Böniger, B. *27*, 24 (1894).
[8]) D. R. P. 171024; 172446; 175593; 178621; 178936.
[9]) D. R. P. 172446.

filtrierten Lösung kann man entweder das Naphtalin-1,2-diazooxyd durch Kochsalz abscheiden, oder die Lösung selbst nach dem Behandeln mit Soda und Abfiltrieren des Kupfercarbonats zur Kuppelung verwenden.

Das Verfahren hat dadurch seine technische Bedeutung verloren, daß sich gezeigt hat, daß sich die Diazotierung der Aminonaphtolsulfosäuren bei Abwesenheit von Mineralsäuren, unter Zusatz von Salzen der Alkalien und Erdalkalien, auch ohne Katalysator glatt durchführen läßt[1]).

V. Acylierung.

Essigsäureanhydrid und Wasser reagieren ziemlich langsam miteinander, so daß sogar eine Acetylierung primärer und sekundärer aromatischer Basen mit Essigsäureanhydrid und Wasser möglich ist[2]). Versetzt man jedoch das Gemisch von Essigsäureanhydrid und der äquivalenten Menge Wasser mit einem Tropfen konz. **Schwefelsäure** so wird unter explosionsartigem Aufkochen und starker Erhitzung das Anhydrid fast augenblicklich in Essigsäure verwandelt. Die gleiche katalytische Wirkung äußert die Schwefelsäure auch bei der Umsetzung von Essigsäureanhydrid und anderen organischen Säureanhydriden mit hydroxylhaltigen Verbindungen[2]).

Während die Acylierungen von Hydroxylverbindungen bei Abwesenheit von Katalysatoren meist höhere Temperaturen und langandauerndes Erhitzen erfordern, verlaufen dieselben bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure (es genügt häufig schon $^1/_{100}$%) meist spontan und bei niedriger Temperatur, und führen auch da zum Ziel, wo andere Acylierungsmethoden versagen. So liefert die Schleimsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht eine Tetraacetylverbindung, während mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur amorphe Produkte erhalten werden. Wegen der häufig äußerst heftigen Wirkung der Schwefelsäure ist es zweckmäßig, dieselbe mit dem Anhydrid gemischt hinzuzufügen.

Darstellung von Acetylsalylsäure[3]). 138 g Salicylsäure werden in 120 g Essigsäureanhydrid gelöst und 0,5 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wird einige Zeit auf 50—60° erwärmt und die Temperatur langsam auf 90° gesteigert. Hierauf läßt man erkalten, saugt scharf ab und wäscht mit etwas Eiswasser und Toluol nach. Die Acetylsalicylsäure wird nach dem Trocknen auf Ton aus Benzol umkrystallisiert.

Außer konz. Schwefelsäure sind als Acylierungskatalysatoren hydroxylhaltiger Verbindungen Chlorzink[4]), Natriumacetat[5]), Salzsäure[6]), Phosphorsäure[6]), Sulfinsäuren[7]), Sulfosäuren[8]) und Überchlorsäure[9]) verwendet werden.

[1]) D. R. P. 189179.

[2]) Franchimont, C. r. *89*, 711 (1879); *92*, 1054 (1881); B. *12*, 1914 (1879); Thiele, B. *31*, 1249 (1898); A. *311*, 341 (100); Skraup, M. *19*, 458 (1898); Freyss, Ch. Z. *22*, 1048 (1898); Grönewald, Ar. *228*, 124 (1890); Merck, D. R. P. 103581.

[3]) Ullmann, Encyclopädie d. techn. Ch. I, 150.

[4]) Franchimont, C. r. *92*, 1053 (1881); B. *12*, 2059 (1879); *14*, 1290 (1881); Erwig und Königs, B. *22*, 1464 (1889); Maquenne, Bl. (2) *48*, 719 (1887).

[5]) Liebermann und Hörmann, B. *11*, 1618 (1878).

[6]) Lederer, C. 1901, II, 903. [7]) D. R. P. 180666; 180667.

[8]) Tutin, Soc. *95*, 665 (1909). [9]) Smith und Orton, Soc. *95*, 1060 (1909).

Konzentrierte Schwefelsäure beschleunigt nicht nur die Acylierung hydroxylhaltiger Verbindungen, sondern beeinflußt in gleich günstiger Weise die sonst nur schwierig erfolgende Vereinigung von Aldehyden mit Säureanhydriden zu Aldehyddiacylaten[1]); z. B.:

$$R \cdot CHO + O\begin{matrix}CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3\end{matrix} = R \cdot CH\begin{matrix}O \cdot CO \cdot CH_3 \\ O \cdot CO \cdot CH_3.\end{matrix}$$

Die Bedingungen der Darstellung der Aldehyddiacylate sind je nach der Art der reagierenden Stoffe etwas verschieden. So ist bei der Acylierung polymerer Aldehyde, z. B. des Trioxymethylens und Paraldehyds höhere Temperatur vorteilhaft, ebenso fast durchweg bei der Darstellung der Dibenzoate. Bei Aldehyden, welche durch Schwefelsäure leicht verändert werden (Acetaldehyd, Zimtaldehyd) darf, wenigstens anfangs, nur sehr wenig Schwefelsäure hinzugefügt werden. Ein Anhydridüberschuß wirkt hemmend auf die Reaktion. Auffallenderweise scheinen Wasserspuren dieselbe zu katalysieren[2]).

Darstellung von Benzylidendiacetat[3]). 10 g benzoësäurefreier Benzaldehyd (1 Mol.) und 10,6 g Essigsäureanhydrid ($1^1/_{10}$ Mol.), in denen 1,0 g konz. Schwefelsäure gelöst sind, werden bei Zimmertemperatur zusammengegeben und durch Kühlung die Temperatur unter 70° gehalten. Nach 24stündigem Stehen wird mit der 5—6fachen Menge Wasser verdünnt. Das sich abscheidende Öl erstarrt nach längerer Zeit und ist sofort rein. F. 43°; Ausbeute 16 g.

Chinon liefert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure Triacetyloxyhydrochinon $C_6H_3[1,2,4](O \cdot CO \cdot CH_3)_3$[4]).

Die Rolle der Schwefelsäure bei den Acylierungen ist noch nicht völlig geklärt. Von manchen Autoren wird sie auf die Zwischenbildung von Acylschwefelsäuren, z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot SO_2OH$ zurückgeführt[5]).

Weitere mehr oder weniger wirksame Katalysatoren für die Bildung von Aldehyddiacylaten sind: Eisenchlorid[6]), Chlorzink[7]), Zinnchlorür, Phosphortrichlorid, Phosphorpentoxyd[8]), Sulfoessigsäure, Ferrosulfat, Kupfersulfat, Zinksulfat, ferner Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Oxalsäure[9]); nach Freer und Novy[10]) sollen auch verschiedene Metalle, wie Pt, Zn, Sn und Fe in hohem Grade beschleunigend auf die Bildung von Benzaldehyddiacetat wirken.

Die Reaktion der Bildung der Aldehyddiacetate aus Aldehyden und Essigsäureanhydrid ist umkehrbar, indem dieselben bei höherer Temperatur bei Gegenwart von Katalysatoren wieder in die Komponenten gespalten werden.

Da sich Äthylidendiacetat in glatter Reaktion durch Einleiten von Acetylen in Eisessig in Gegenwart von Quecksilbersulfat bildet (s. S. 463),

[1]) Thiele, B. *31*, 1247 (1898); Wegscheider und Späth, M. *30*, 830 (1909) und die dort in Anm. 8. gegebene Literaturzusammenstellung; Knoevenagel, A. *402*, 111 (1914); Wohl und Berthold, B. *43*, 2178 (1910); Wohl und Maag, B. *43*, 3291 (1910). [2]) Wohl und Maag, l. c.

[3]) Knoevenagel, A. *402*, 111 (1914).

[4]) Thiele, B. *31*, 1247 (1898); D. R. P. 101 607.

[5]) Smith und Orton, Soc. *95*, 1060 (1909); Stillich, B. *38*, 1241 (1906); Thiele und Winter, A. *311*, 341 (1900); Knoevenagel, l. c.; Wegscheider und Späth, l. c.: Bergmann und Radt, B. *54*, 1652 (1921). [6]) Knoevenagel, l. c.

[7]) Descudé, C. r. *133*, 371 (1901); A. ch. (7) *29*, 486 (1903); Law, C. 1908, I, 1831.

[8]) Bakunin, C. 1917, II, 523.

[9]) Wegscheider und Späth, M. *30*, 836 (1909).

[10]) Freer u. Novy, C. 1902, I, 930.

besitzt die Spaltung desselben zur Darstellung von Essigsäureanhydrid technisches Interesse[1]).

Die den Aldehyden in vieler Beziehung ähnlichen Äthylenoxyde werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein nicht verändert, gehen aber durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure in die Diacetylverbindungen der entsprechenden α-Glykole über[2]).

Auch zur Verstärkung der acylierenden Wirkung des Acetylchlorids und Benzoylchlorids ist gelegentlich ein Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure empfohlen worden[3]).

VI. Abspaltungsreaktionen.

1. Abspaltung von Wasserstoff.

S. unter Oxydation S. 427.

2. Abspaltung von Stickstoff.

Über die katalytische Wirkung von fein verteiltem **Kupfer** (Gattermann) oder **Kupfersalzen** (Sandmeyer) auf die Abspaltung von Stickstoff aus aromatischen Diazoniumsalzen s. unter „Diazogruppe".

Die Abspaltung von Stickstoff aus aliphatischen Diazoverbindungen beim Erhitzen für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln wird durch Zusatz von fein verteiltem **Kupfer** in geringerem Maße auch durch **Platin** wesentlich erleichtert[4]). Läßt man eine Lösung von 5 g Diazoessigester in Ligroin in eine Suspension von 1 g Kupferbronze in 50 g siedendem Ligroin langsam eintropfen, so wird jeder einfallende Tropfen unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. Beim Aufarbeiten der Ligroinlösung erhält man Fumarsäureester in einer Ausbeute von 70%:

$$2\,CHN_2 \cdot COOC_2H_5 = C_2H_5OCO \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5 + 2\,N_2.$$

Eine ähnliche katalytische Wirkung des Kupfers und Platins wurde auch bei der Spaltung des Triphenylmethan-azobenzols $(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot C_6H_5$ in Stickstoff und Tetraphenylmethan beobachtet[5]).

Phenylhydrazin zerfällt beim Erhitzen mit kleinen Mengen CuCl, CuBr und CuJ auf 150° nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = 3\,C_6H_5NH_2 + N_2 + NH_3.$$

Bei Gegenwart von $Hg(CN)_2$ oder CuCN findet der Zerfall in etwas anderer Richtung statt. In allen Fällen scheinen labile Zwischenprodukte zu entstehen[6]).

---

[1]) D. R. P. 284996.

[2]) Japp und Michie, Soc. *83*, 285 (1903); Hoering, B. *40*, 1099 (1907); Jörlander, B. *50*, 407 (1917).

[3]) Vorländer und Mumme, D. R. P. 147633; Reverdin, C. 1919, I, 287.

[4]) Loose, J. pr. (2) *79*, 507 (1909); Bredt und Holz, J. pr. (2) *95*, 137 (1917); Staudinger und Hirzel, B. *49*, 2522 (1916).

[5]) Gomberg, B. *30*, 2045 (1897); vgl. Dimroth, B. *39*, 3907 (1906).

[6]) Fleming Struthers, C. 1905, I, 1232; Arbusow und Tichwinsky, B. *43*, 2295 (1910).

Auf der Unbeständigkeit aliphatischer Diazoniumsalze beruht die katalytische Spaltung aliphatischer Diazoverbindungen sowie der Nitrite primärer aliphatischer Amine[1]) durch Säuren.

Der Zerfall des Diazoessigesters durch Säuren in Stickstoff und Glykolsäureester:

$$N_2CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O = HO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + N_2,$$

ist reaktionskinetisch eingehend untersucht[2]).

Danach ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoessigesters, wenigstens in verdünnten Lösungen, der Wasserstoffionenkonzentration proportional und ist diese Reaktion zu einer der empfindlichsten, quantitativ meßbaren Methode zur Bestimmung der H-Ionenkonzentration ausgebaut worden.

Ähnlich wie die katalytische Wirkung von Säuren auf die Esterbildung, wird auch die durch Säuren katalysierte Zersetzung des Diazoessigesters in absolut alkoholischer Lösung:

$$N_2 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + N_2,$$

durch minimale Wassermengen stark verzögert[3]).

Die Hydrazone der Aldehyde und Ketone gehen beim Erhitzen mit absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung auf 160—200° unter Abspaltung von Stickstoff in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (Wolff)[4]):

$$R_2C = N \cdot NH_2 = R\,CH_2 + N_2.$$

Die Menge des Natriumäthylats, das katalytisch wirkt, ist von untergeordneter Bedeutung. Anwesenheit von Wasser ist ungünstig, da es die Azinbildung fördert. Die Isolierung der reinen Hydrazone ist meist unnötig, man trennt sie vom Wasser ab und trocknet ihre ätherischen Lösungen sofort über Kaliumcarbonat oder Ätzkali. Zur Umsetzung genügt im allgemeinen 6—8stündiges Erhitzen auf 160°, nur die Hydrazone der Ringketone erfordern höhere Temperatur und längeres Erhitzen. Die Ausbeuten sind meist vorzüglich. Das Verfahren ist in gleich guter Weise für ungesättigte Ketone und Ketonsäuren verwendbar.

Darstellung von Camphan (Dihydrobornylen). 10 g des gut getrockneten Campherhydrazons werden mit einer Auflösung von 0,8 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 18 Stunden auf 190° erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Camphan ab, das zur Abtrennung von etwas gebildetem Campherazin mit Wasserdampf abdestilliert wird. Ausbeute 7 g.

Ähnlich wie die Hydrazone zerfallen die Aldehyd- und Ketonsemicarbazone beim Erhitzen mit Natriumäthylat, wobei die Hydrazone als Zwischenprodukte auftreten:

$$R_2C = N \cdot NH \cdot CONH_2 + H_2O = R_2CH_2 + N_2 + CO_2 + NH_3.$$

---

[1]) Wallach, A. *353*. 318 (1907).

[2]) Bredig, Z. El. *11*, 525 (1905); Fraenkel, Ph. Ch. *60*, 202 (1907); vgl. Staudinger und Gaule, B. *49*, 1898 (1917).

[3]) Bredig, Z. El. *18*, 535 (1912); Bredig und Fraenkel, B. *39*, 1756 (1906); Millar, Ph. *85*, 129 (1913); Braune, Ph. Ch. *85*, 170 (1913).

[4]) Wolff, A. *394*, 86 (1912).

Nach Kishner[1]) läßt sich die Umwandlung der Aldehyd- und Ketonhydrazone in die Kohlenwassersterstoffe einfacher durch Erhitzen mit wenig gepulvertem Ätzkali ev. unter Zusatz von platinierten Tonstückchen erzielen.

Eine Modifikation dieses Verfahrens besteht darin, daß man die aus den Hydrazonen durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhältlichen Alkylhydrazine mit Ätzkali unter allmählichem Zusatz einer konzentrierten Ferricyankaliumlösung erhitzt.

In ähnlicher Weise werden die Pyrazoline, die als cyclische Hydrazone betrachtet werden können, durch Erhitzen mit Ätzkali unter Zusatz platinierter Tonstückchen in Cyclopropane umgewandelt[2]);

3. Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Katalysatoren für die Abspaltung von Halogenwasserstoff sind in erster Linie wasserfreie Metallhaloide und zwar: Aluminium-chlorid-, -bromid und -jodid, Eisenchlorür und Eisenchlorid, Antimontrichlorid, Barium-, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Zink- und Cadmium-chlorid. Die halogenwasserstoffabspaltende Wirkung mancher Metalle[3]) (Ni, Cu, Zn) und Metalloxyde insbesondere des Aluminiumoxyds ist auf die primäre Bildung von Metallhaloiden zurückzuführen[4]).

In einzelnen Fällen finden zur katalytischen Abspaltung von Halogenwasserstoff Phosphorpentoxyd, Phosphorsäure[5]) und Metaphosphorsäure[6]) Verwendung. Auch scheinbar indifferente Stoffe, wie Kieselgur[7]), Glaspulver, Kohle[8]), Asbest, vermögen unter Umständen die Halogenwasserstoffabspaltung katalytisch zu beschleunigen[9]).

a. Intramolekulare Abspaltungen von Hologenwasserstoff.

Die Alkylchloride sowie die Chlorverbindungen der Cycloparaffine[10]) zerfallen beim Überleiten ihrer Dämpfe über wasserfreies **Barium-, Aluminium-, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Cadmium-** und **Ferrochlorid** bei ca. 300° glatt in Salzsäure und Äthylenkohlenwasserstoffe. Besonders leicht zerfallen die sekundären und tertiären Chloride. Bromide und Jodide erfordern etwas höhere Temperaturen[11]). Dihalogenparaffine geben bei der gleichen Behandlung Diolefine[12]), Acetylentetrachlorid, Trichloräthylen: $CHCl_2 - CHCl_2 \rightarrow CHCl = CCl_2$[13]). Für

[1]) Kishner, C. 1911, I, 221; II, 362, 363; 1912, I, 1456f., 1622, 1713f.; 1913, I, 706; 1914, I, 1497; 1916, I, 1053; vgl. Rabe und Jantzen, B. *54*, 925 (1921).
[2]) Kishner, C. 1913, II, 2129ff.; 1916, I, 1063; II, 318; vgl. auch Kohler und Steele, C. 1919, III, 791. [3]) Sabatier und Mailhe, C. r. *138*, 407 (1904).
[4]) Senderens, Bl. (4) *3*, 827 (1908). [5]) D. B. P. 207888.
[6]) Leuchs, B. *46*, 2204, 2421 (1914).
[7]) D. R. P. 272562. [8]) D. R. P. 272572.
[9]) Konowalow, B. *18*, 2822 (1885); Biltz und Küppert, B. *37*, 2413 (1904).
[10]) D. R. P. 254473; 255538.
[11]) Sabatier und Mailhe, C. r. *141*, 238 (1905).
[12]) D. R. P. 255519. [13]) D. R. P. 263457.

letztgenannten Zweck wird im D. R. P. 274782 **Thoriumoxyd** bei Temperaturen bis höchstens 390° empfohlen. Die Spaltung von Heptachlorpropan in Hexachlorpropylen $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2 \rightarrow CCl_3 \cdot CCl = CCl_2$ vollzieht sich am besten mit **Kupferchlorür** bei ca. 250°[1]).

Um die Wiedervereinigung der entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Halogenwasserstoffen möglichst zu vermeiden, läßt man die abziehenden Dämpfe durch wäßrige Lauge oder Kalkmilch streichen[2]).

Benzylchlorid wird beim Erhitzen mit Spuren von Eisenchlorid und anderen wasserfreien Metallhaloiden stürmisch in Salzsäure und eine hochmolekulare, harzartige Verbindung der Zusammensetzung $[C_6H_5 \cdot CH]x$ gespalten[3]). Bei der Darstellung des Benzylchlorids ist daher die peinlichste Fernhaltung derartiger Katalysatoren unbedingt erforderlich. Auch Phosphorpentoxyd zersetzt beim Erwärmen Benzylchlorid und ähnliche Halogenverbindungen unter Chlorwasserstoffabspaltung.

Die Umwandlung des Benzalchlorids und Benzotrichlorids in Benzaldehyd bzw. Benzoësäure durch Erhitzen mit Wasser oder Kalkmilch erfordert längeres Erhitzen in Druckgefäßen. Nach dem Verfahren von Schultze[4]) läßt sich die gleiche Umwandlung in offenen Gefäßen erreichen, wenn man die Reaktion in Gegenwart von **Eisen** als Katalysator vornimmt.

Darstellung von Benzaldehyd und Benzoësäure aus Benzalchlorid und Benzotrichlorid. 60 kg eines Gemisches von Benzalchlorid und Benzotrichlorid (D 1,35—1,38) werden auf 25—30° erwärmt, mit 20 g gut getrocknetem Eisenpulver versetzt und bei der angegebenen Temperatur ¼ bis ½ Stunde stehen gelassen, wobei ein Teil des Eisens mit rotbrauner Farbe als Ferribenzoat in Lösung geht. Man überschichtet nun mit 16 kg Wasser und erhitzt auf 90—95°. An der Berührungsstelle beginnt sofort eine lebhafte und gleichmäßige Entwicklung von Salzsäure. Nach Beendigung derselben übersättigt man mit Kalkmilch (hergestellt aus 8,5—9 kg Ätzkalk) und destilliert den entstandenen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Aus der filtrierten Lösung wird die Benzoësäure durch Salzsäure gefällt.

b) Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Verknüpfung zweier oder mehrerer Moleküle.

α. Aluminiumchloridsynthesen von Friedel und Crafts.

Im Jahre 1877 fanden Friedel und Crafts[5]), daß das wasserfreie Aluminiumchlorid die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und aliphatischen Halogenverbindungen unter Verknüpfung der beiden Moleküle bewirkt, z. B.:

$$1.\ C_6H_6 + C_2H_5Cl = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + HCl;$$

$$2.\ C_6H_6 + CH_3COCl = C_6H_5 \cdot COCH_3 + HCl.$$

Die Reaktion besitzt eine außerordentlich große Anwendungsfähigkeit und gehört zu den wichtigsten Synthesen der aromatischen Verbindungen.

Wie die Benzolkohlenwasserstoffe reagieren das Thiophen und Naphtalin; dagegen liefern die hochkondensierten Kohlenwasserstoffe wie An-

---

[1]) Boeseken, v. d. Scheer und Voogt, C. 1915, I, 1157.
[2]) D. R. P. 255519.
[3]) D. R. P. 280595. vgl. Mailhe, Ch. Z. *29*, 464 (1905).
[4]) D. R. P. 82927, 85493. [5]) Friedel u. Crafts, Bl. [2] *29*, 2 (1877).

thracen, Phenanthren usw. infolge von Nebenreaktionen meist wenig befriedigende Ergebnisse. Besonders glatt verläuft die Reaktion bei den Phenoläthern[1]), während die Phenole selbst meist erhebliche Mengen von Nebenprodukten liefern. Halogenbenzole reagieren schwierig, Nitroverbindungen überhaupt nicht. Auf das Pyridin, Chinolin und Isochinolin läßt sich die Reaktion nicht übertragen[2]).

Von aliphatischen Halogenverbindungen besitzen die größte Bedeutung die Alkyl-chloride und -bromide, die Säurechloride (zur Synthese von Ketonen) und das Harnstoffchlorid (zur Synthese von Carbonsäuren)[3]).

Die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids ist nicht die eines einfachen, salzsäureabspaltenden Katalysators; auch scheint der Reaktionsverlauf je nach der Art der angewandten Halogenverbindung verschieden zu sein. Säurechloride liefern mit Aluminiumchlorid krystallinische Molekülverbindungen $RCOCl, AlCl_3$, die in zweiter Phase mit den Kohlenwasserstoffen unter Salzsäureabspaltung und Bildung beständiger Molekülverbindungen des Aluminiumchlorids mit Ketonen reagieren[4]):

$$R \cdot COCl, AlCl_3 + C_6H_6 = RCO \cdot C_6H_5, AlCl_3 + HCl.$$

Das Aluminiumchlorid wird hier also im Verlaufe der Reaktion verbraucht, es wirkt nicht mehr eigentlich als Katalysator, sondern in molekularen Mengen.

Bei den Alkylhaloiden ist der Verlauf der Reaktion noch nicht völlig geklärt. Hier scheinen alle drei Komponenten: Halogenalkyl, Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid, zu Molekülverbindungen zusammenzutreten, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Rückbildung des Aluminiumchlorids zerfallen. In diesem Falle genügt eine geringe Menge Aluminiumchlorid, um beliebige Mengen von Halogenalkyl und Kohlenwasserstoff zu kondensieren[5]).

Bei der Darstellung von Benzolhomologen macht sich die allgemeine Eigenschaft der Katalysatoren, den Prozeß auch in umgekehrtem Sinne zu beschleunigen, störend bemerkbar. Nach dem Schema:

$$C_6H_6 + ClAlk \rightleftarrows C_6H_5 \cdot Alk + HCl,$$

werden Alkylreste aus dem Benzolkern unter Rückbildung des Halogenalkyls wieder abgespalten; dieselben können dann teils an anderer Stelle desselben Moleküls, teils an andere Kohlenwasserstoffmoleküle wieder angelagert werden[6]). Der gleichzeitige Verlauf derartiger Prozesse kann die Ausbeute bei der Kohlenwasserstoffsynthese stark beeinträchtigen. Diese Übertragung von Alkylresten wird durch Einleiten von Salzsäure, sowie durch Temperaturerhöhung sehr begünstigt.

Infolge der isomerisierenden Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Halogenalkyle (S. 469) erhält man z. B. bei Verwendung von n-Propyl-

[1]) Gattermann, B. *22*, 1129 (1889).
[2]) Wolffenstein und Hartwig, B. *48*, 2043 (1915).
[3]) Gattermann, A. *244*, 50 (1888).
[4]) Perrier, C. r. *116*, 1298 (1893); B. *33*, 815 (1900).
[5]) Gustavson, J. pr. (2) *72*, 57 (1905); Schmidlin, B. *45*, 902 (1912) und dort. Literaturzusammenstellung.
[6]) Jacobson, B. *18*, 338 (1885); Anschütz und Immendorff, B. *18*, 657 (1885); Anschütz, A. *235*, 177 (1886).

und Isobutylbromid, Isopropyl- bzw. tert. Butylderivate. Dasselbe gilt für die Polyhalogenverbindungen, die wegen ihrer leichten Veränderlichkeit fast niemals normale Reaktionsprodukte liefern.

Praktische Ausführungsform. Sämtliche Gefäße und Reagenzien müssen gut getrocknet, das Aluminiumchlorid frisch dargestellt sein. Gutes Aluminiumchlorid besteht aus festen durchscheinenden Körnern oder Brocken von bernsteingelber Farbe, weiße, zerfallene Stücke sind unbrauchbar[1]).

Von den reagierenden Komponenten: Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Aluminiumchlorid werden etwa äquivalente Mengen genommen; meist ist es zweckmäßig, das Reaktionsgemisch mit Schwefelkohlenstoff[2]) oder Petroläther vom Kp. 50—100°, je nach der erforderlichen Temperatur[3]), zu verdünnen.

In einen mit Tropftrichter und seitlich angesetztem Kühler versehenen Rundkolben bringt man eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff und das gesamte Aluminiumchlorid und läßt, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit das Gemisch von Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Schwefelkohlenstoff allmählich zufließen. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man wenn nötig auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört. Manchmal ist es vorteilhafter, das Aluminiumchlorid allmählich in das Reaktionsgemisch einzutragen. Die entweichende Salzsäure wird in einer mit Wasser beschickten, tarierten Vorlage aufgefangen, und die Reaktion abgebrochen, sobald die theoretisch erforderliche Menge Salzsäure abgespalten ist. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser oder verdünnter Salzsäure zersetzt. Die weitere Verarbeitung ist von Fall zu Fall verschieden.

Das Aluminiumchlorid kann zuweilen durch eine Mischung von Aluminiumspänen mit Quecksilberchlorid ersetzt werden[4]).

Darstellung von Benzophenon[5]). Zu 30 g Aluminiumchlorid und 30 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man allmählich eine Mischung von 30 g Benzoylchlorid, 30 g Benzol und 50 ccm Schwefelkohlenstoff. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man auf dem schwach siedenden Wasserbad, bis nahezu keine Salzsäure mehr entweicht (2—3 Stunden). Hierauf destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab, gießt den Rückstand auf 300 g gehacktes Eis, spült mit Wasser nach, säuert mit 10 ccm konz. Salzsäure an und destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab. Der erkaltete Rückstand wird mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge, dann mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und nach Entfernung des Äthers destilliert. Kp. 297°, F. 48°. Ausbeute 27 g.

Darstellung von Triphenylchlormethan[6]). 100 g Tetrachlorkohlenstoff und 350 g Benzol werden allmählich in Portionen von 10 g mit 125 g Aluminiumchlorid versetzt. Wenn die stürmische Reaktion beendet ist, erwärmt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Die abgekühlte Mischung wird hierauf in dünnem Strahl langsam und unter stetem Umrühren auf ¾ kg fein gestoßenes Eis gegossen. Von Zeit zu Zeit fügt man etwas Benzol hinzu, um etwa ausgeschiedenes Triphenylchlormethan in Lösung zu halten. Die abgetrennte Benzolschicht wird je einmal mit salzsäurehaltigem und reinem Wasser kurz durchgeschüttelt, sofort über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbad soweit als möglich konzentriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Hauptmenge des Triphenylchlormethans ab, die abgesaugt und 1—2mal mit trocknem Äther ge-

---

[1]) Vgl. dagegen Biltz, B. *26*, 1960 (1893); V. Meyer, B. *29*, 847 (1896); Scholl, B. *32*, 3492 (1899).

[2]) Anschütz, A. *235*, 207 (1886); Montagne, C. 1921 III, 862.

[3]) Elbs, J. pr. (2) *41*, 147 (1890).

[4]) Radziewanowsky, B. *28*, 1135 (1895); Korczynski, B. *35*, 868 (1902); Jnanendra Nath Ray, C. 1921, I, 369.

[5]) Henle, Organisch-chemisches Praktikum, S. 148.

[6]) Gomberg, B. *33*, 3144 (1900); s. a. Henle, l. c. S. 150.

waschen wird. Das Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Benzols und Zugabe von Äther eine weitere erhebliche Menge Triphenylchlormethan. Gesamtausbeute 70%. F. 108—112°.

Verwendung anderer Kalalysatoren. Das Aluminiumchlorid kann, namentlich bei Ketonsynthesen, durch wasserfreies, sublimiertes **Eisenchlorid** ersetzt werden (Nencki)[1]. Dasselbe wirkt jedoch wesentlich schwächer als das Aluminiumchlorid und bietet daher nur in einzelnen speziellen Fällen Vorteile[2]. Bei Anwendung von Eisenchlorid treten in den Benzolkern nur je ein Säure- bzw. Alkylrest ein; nur bei mehrwertigen Phenolen entstehen Diketone.

Mit Hilfe von Eisenchlorid lassen sich auch aliphatische Säurechloride unter Salzsäureabspaltung zu β-Ketonsäurechloriden kondensieren, z. B.:

$$2\,C_2H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COCl + HCl.$$

Auch hier erhält man die Reaktionsprodukte in Form von Doppelverbindungen mit dem Eisenchlorid. Aus denselben entstehen durch Zerlegen mit Alkohol β-Ketonsäureester, während mit Wasser an Stelle der primär gebildeten freien β-Ketonsäuren unter CO_2-Abspaltung Ketone erhalten werden[3].

Chlorzink findet in einigen Fällen Verwendung, wo das Aluminiumchlorid versagt, so zur Einführung von Säureresten in Phenole, Amine und Carbonsäuren, wobei die Hydroxyl- und Aminogruppe zweckmäßig durch vorherige Acylierung vor der Einwirkung des Säurechlorids geschützt werden[4].

Wie Zincke[5] bereits im Jahre 1870 beobachtete, kondensieren sich Halogenalkyle und Säurechloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, wenn man etwas **Zinkstaub** in das erwärmte Reaktionsgemisch einträgt. Benzol und Benzylchlorid liefern so unter lebhafter Salzsäureentwicklung Diphenylmethan:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Eisen wirkt ähnlich, wenn auch weniger günstig, in einzelnen Fällen auch Kupfer[6].

Die Wirkung des Zinks, daß sich nach der Reaktion größtenteils unverändert vorfindet, scheint in der Abspaltung geringer Mengen Chlorwasserstoff zu bestehen, daß seinerseits in Verbindung mit dem gebildeten Chlorzink die Gesamtreaktion katalysiert.

Antimontrichlorid eignet sich nach Comstock[7] vorzüglich zur Darstellung des Benzophenons und seiner Homologen. Die Ausbeuten betragen über 71%. Die Reaktionstemperatur liegt erheblich höher, als bei Verwendung von Aluminiumchlorid, nämlich bei 140—200°.

[1] Nencki, B. *30*, 1766 (1897); *32*, 2414 (1899); Meißel, B. *32*, 2419 (1899).
[2] Vgl. z. B. Leuchs und Wutke, B. *46*, 2420 (1914).
[3] Hamonet, Bl. (2) *50*, 355 (1888); (3) *2*, 334 (1889); vgl. auch Combes, C. r. *103*, 814 (1886); *104*, 855 (1887).
[4] Näheres s. Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig 1891, Bd. II, S. 174. [5] Vgl. Elbs, l. c. Bd. II, S. 122.
[6] Zincke, A. *159*, 367 (1871). [7] Comstock, Am. *18*, 547 (1896).

Unter dem Einfluß von **Zinntetrachlorid** vereinigen sich Säurechloride mit aliphatischen und alicyclischen Äthylenkohlenwasserstoffen in Schwefelkohlenstofflösung zu chlorhaltigen Kondensationsprodukten, die nach dem Zersetzen mit Wasser und Erhitzen mit Diäthylanilin auf 180° α,β-ungesättigte Ketone liefern. Aus Styrol und Acetylchlorid entsteht so Benzylidenaceton, aus Cyclohexen und Acetylchlorid Tetrahydroacetophenon:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH_2 + ClCO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + HCl;$$

$$CH_2 \begin{<} \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \end{> CH + ClCO \cdot CH_3 = CH_2 \begin{<} \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \end{> C \cdot CO \cdot CH_3 + HCl.$$

Aluminiumchlorid ergibt weniger günstige Resultate [1]).

Auch **Phosphorpentoxyd** vermag nach Lecher[2]) aus einem Gemisch von Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen Chlorwasserstoff katalytisch unter Bildung aromatischer Ketone abzuspalten. Die Reaktion tritt jedoch erst bei Temperaturen von 180—200° ein, so daß praktisch nur solche Säurechloride und Kohlenwasserstoffe zur Anwendung gelangen können, deren Siedepunkt oberhalb der angegebenen Temperatur liegt. Aus Naphtalin und Benzoylchlorid erhält man ein Gemisch von α- und β-Naphtylphenylketon in einer Ausbeute von 90%. Wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe reagiert das Thiophen, und zwar schon bei so niedrigen Temperaturen, daß man sowohl mit aromatischen wie mit aliphatischen Säurechloriden in offenen Gefäßen arbeiten kann[3]).

β. Synthesen aromatischer Aldehyde, Phenolaldehyde und Phenolketone.

(Synthesen nach Gattermann-Koch und Hoesch.)

Darstellung aromatischer Aldehyde[4]). Aromatische Aldehyde entstehen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäuregas auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von **Aluminiumchlorid** und **Kupferchlorür.** Bei Anwesenheit von Kupferchlorür verhält sich das Gemisch von CO und HCl wie das in freiem Zustande unbeständige Ameisensäurechlorid, das sich unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids entsprechend der Friedel-Craftsschen Reaktion mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert:

$$CH_3 \cdot C_6H_5 + Cl \cdot C \begin{<} \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + HCl.$$

Es entsteht nach dieser Methode stets nur ein Aldehyd, indem die Aldehydgruppe in p-Stellung zur Seitenkette eintritt. Beim Benzol versagt die Reaktion bei Anwendung von Aluminiumchlorid. Wendet man jedoch Aluminiumbromid als Katalysator an, so entsteht in glatter Reaktion Benzaldehyd. Über die Ausführung der Reaktion s. unter „Aldehydgruppe".

---

[1]) Darzens, C. r. *150*, 707 (1910); *151*, 758 (1911); Blanc, C. r. *142*, 1084 (1906); Langlois, C. 1919, III, 670; Krapiwin, C. 1910, I, 1335; vgl. auch Kondakow, B. *27*, R. 309, 941 (1894); Norris und Couch, C. 1921, I, 356.

[2]) Lecher, B. *46*, 2664 (1913). [3]) Steinkopf, A. *413*, 343 (1917).

[4]) Gattermann und Koch, B. *30*, 1622 (1897); *31*, 1149 (1898); A. *347*, 347 (1906); vgl. Korczynsky und Mrozinski, C. 1921 III, 1078.

Darstellung von Phenolaldehyden[1]). Nach der vorstehenden Methode gelingt es nicht, die Aldehydgruppe in Phenole oder Phenoläther einzuführen. Dies ist jedoch möglich mit Hilfe der „Blausäuremethode". Dieselbe besteht darin, daß man auf Phenole und Phenoläther Blausäure und Salzsäure einwirken läßt, wobei als Katalysatoren Chlorzink oder Aluminiumchlorid verwendet werden. Hierbei entsteht zunächst durch Vereinigung von Blausäure und Salzsäure das Formimidchlorid, das mit dem Phenol oder Phenoläther unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines Aldimins reagiert, das durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in den entsprechenden Aldehyd übergeht:

$$CH_3O \cdot C_6H_5 + Cl \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown H\end{matrix} = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown H\end{matrix} + HCl$$

$$\downarrow$$

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

Die Aldehydgruppe tritt stets in p-Stellung zur Hydroxylgruppe, falls dieselbe unbesetzt ist. Besonders leicht reagieren mehrwertige Phenole mit zwei m-ständigen Hydroxylgruppen.

Vorstehende Methode ist von K. Hoesch[2]) zur

Darstellung von Phenolketonen erweitert, die nach der Friedel-Craftsschen oder Nenckischen Methode schwer zugänglich sind. Die Blausäure wird in diesem Falle durch die Nitrile der aliphatischen oder aromatischen Reihe ersetzt; z. B.

$$(OH)_3C_6H_3 + Cl \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown R\end{matrix} = (HO)_3C_6H_2 \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown R\end{matrix} + HCl.$$

$$\downarrow$$

$$(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot R.$$

Als Katalysator zur Salzsäureabspaltung dient in diesem Falle Chlorzink. Zur Ausführung der Reaktion bringt man äquimolekulare Mengen von Phenol bzw. Phenoläthern und Nitril in ätherische Lösung, fügt etwa $^1/_3$ vom Gewicht des angewandten Phenols gepulvertes Chlorzink hinzu und leitet während mehrerer Stunden trockne Salzsäure durch die Mischung, wobei entweder eine feste Ausscheidung oder Ölabscheidung eintritt und das Lösungsmittel allmählich verjagt wird. Nach einiger Zeit nimmt man den Rückstand unter Kühlung mit Wasser auf, schüttelt zwecks Entfernung unangegriffenen Ausgangsmaterials mit Äther aus und erhitzt zur Spaltung des Ketimins die mit Ammoniak neutralisierte Lösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zum Sieden, falls nicht die Isolierung des Ketiminsulfats eine reinlichere Verarbeitung gestattet.

γ. Umsetzung aromatischer Halogenverbindungen mit Ammoniak, Aminen, Phenolen usw. (Arylierungsverfahren von Ullmann).

Aromatische Halogenverbindungen sind, falls das Halogen nicht durch o- oder p-ständige Nitrogruppen beweglich gemacht ist, zu doppelten Umsetzungen im allgemeinen nicht befähigt. Bei Gegenwart geringer Mengen

[1]) Gattermann, A. *357*, 313 (1909).

[2]) K. Hoesch, B. *48*, 1122 (1915); K. Hoesch u. Th. v. Zarzecki, *50*, 462 (1917). Karrer, Rebmann u. Zeller, C. 1920, 242; vgl. E. Fischer, B. *50*, 612 (1917); Sonn, B. *52*, 925 (1919); Stephen, C. 1921, I, 619.

metallischen **Kupfers** oder von **Kupfersalzen** lassen sich nach Ullmann[1]) auch mit aromatischen Halogenverbindungen vielfach sehr glatte Umsetzungen erzielen. Aus Halogenbenzolen entstehen so durch Erhitzen mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen, Phenolen, Thiophenolen und benzolsulfinsauren Salzen unter Austritt von Halogenwasserstoff bzw. Halogenalkali: Aniline, Alkylaniline, Diarylamine, Phenyläther, Diarylsulfide[2]) und Diarylsulfone[3]).

Als Katalysator findet meist Kupferbronze das sog. Naturkupfer C[4]) Verwendung. Ebensogut brauchbar ist das aus Kupfersulfat mit Zinkstaub[5]) oder Chromchlorür[6]), oder aus Kupferwasserstoff durch Erhitzen in wäßriger Suspension[7]) gewonnene sog. molekulare Kupfer. Die Umsetzung der Nitroaniline mit Brombenzol zu Nitrodiphenylaminen gelingt besser bei Gegenwart von Kupferjodür als mit metallischem Kupfer; noch günstiger wirkt ein Gemisch von Jodkalium und Kupfer[8]). Die erforderliche Katalysatormenge ist sehr gering. So genügt für die Umsetzung von 1,6 g Chlorbenzoësäure mit Anilin zu Phenylanthranilsäure schon ein Zusatz von 0,08 mg Kupfer. Bei Verwendung größerer Mengen geht die Reaktion rascher zu Ende[9]).

Von den Halogenverbindungen reagieren die Chlorbenzole am langsamsten, die Jodbenzole am raschesten. So entsteht der Phenyläther aus Phenolkalium und Chlorbenzol nur in einer Ausbeute von 25%, während sich bei Verwendung von Brombenzol über 90% Ausbeute erzielen läßt[10]). Diphenylamin und Phenylanthranilsäure lassen sich nur mit Jodbenzol nicht aber mit Chlor- und Brombenzol phenylieren[11]).

Säuren, Phenole und Thiophenole gelangen in Form ihrer Kaliumsalze zur Anwendung. Bei Umsetzungen mit aromatischen Aminen setzt man als halogenwasserstoffbindendes Mittel fein gepulvertes Kaliumcarbonat oder geschmolzenes Natriumacetat hinzu.

Als Lösungsmittel dienen, je nach der erforderlichen Temperatur, Amylalkohol, Nitrobenzol, in einzelnen Fällen Naphtalin. Bei Umsetzungen mit Anilinen oder Phenolen dienen diese selbst als Lösungsmittel, indem man dieselben im Überschuß verwendet. Die Umsetzungen der Halogenverbindungen mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen erfolgen durch Erhitzen in wäßrigen Lösungen oder Suspensionen unter Druck[12]).

Darstellung von Phenylanthranilsäure[13]). 10 g o-Chlorbenzoësäure, 10 g K_2CO_3, 40 ccm frisch destilliertes Anilin und 0,1 g Naturkupfer C werden in einem Kolben mit Kühlrohr zum Sieden erhitzt. Die Säure löst sich auf und es entwickelt sich Wasserdampf, der teilweise durch das Kühlrohr entweicht. Nach 2 Stunden ist der größte Teil des K_2CO_3 in Lösung gegangen und die Reaktion beendigt. Beim Erkalten erstarrt das

[1]) Ullmann, B. *36*, 2382 (1903); *37*, 853 (1904).
[2]) Mauthner, B. *39*, 3593 (1906); Goldberg, B. *37*, 4526 (1904).
[3]) Ullmann und Lehner, B. *38*, 732 (1905).
[4]) Zu beziehen von der Firma Bernh. Ullmann & Co. in Fürth (Bayern).
[5]) Gattermann, B. *23*, 1219 (1890); vgl. Pschor, Wolfes und Bukow, B. *33*, 169 Anm. (1900).
[6]) Piccard und Larsen, C. 1918, I, 325. [7]) Mylo, B. *45*, 648 Anm. (1912).
[8]) Goldberg, B. *40*, 4541 (1907). [9]) Ullmann, A. *355*, 316 (1907).
[10]) Ullmann und Sponagel, A. *350*, 83 (1906).
[11]) Goldberg und Nimerovsky, B. *40*, 2448 (1907); Laubé, B. *40*, 3562 (1907); Piccard und Larsen, C. 1918, II, 335.
[12]) Frdl. IX, 116—121. [13]) Ullmann, A. *355*, 312 (1907).

Gemisch zu einer bläulichen, strahligen Masse. Unverbrauchtes Anilin wird mit Dampf abgeblasen und aus der filtrierten Lösung die Phenylanthranilsäure mit Salzsäure in der Hitze ausgefällt. Ausbeute 97% der Theorie.

Darstellung von Triphenylamincarbonsäure (Diphenylanthranilsäure)[1]. 15 g Phenylanthranilsäure (1 Mol.), 15 ccm Jodbenzol (1 Mol.), 7,5 g K_2CO_3 und etwas Kupfer werden mit 50 ccm Nitrobenzol am Rückflußkühler im Ölbad (200—215°) 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung des Nitrobenzols und unverbrauchten Jodbenzols behandelt man mit Wasserdampf, kühlt die braungefärbte Lösung ab, filtriert und versetzt mit Salzsäure. Die Triphenylamincarbonsäure (Diphenylanthranilsäure) scheidet sich in gelben Aggregaten aus und kann von unverändeter Phenylanthranilsäure durch vorsichtiges Behandeln mit warmem Alkohol befreit werden. Ausbeute 78% der Theorie (Anwendung von 3—4 Mol. Jodbenzol steigert dieselbe auf 94%).

Darstellung von Phenyläther s. Ullmann und Sponagel, B. *38*, 2211 (1905); A. *350*, 83 (1916); Ullmann und Zlokasoff, B. *38*, 2111 (1905); Ullmann und Wagner, A. *355*, 359 (1907).

Die Umsetzung aromatischer Halogenverbindungen mit Aminen in Gegenwart von Kupfer und Kupfersalzen hat namentlich zur Gewinnung von Amino-, Acylamino- und Arylamino-anthrachinonen, Di- und Trianthrachinonylimiden technische Verwendung gefunden; vgl. Frdl. VIII, 365; IX, 711ff.; X, 602.

Auch der Ersatz aromatisch gebundenen Halogens durch die Cyan bzw. Carboxylgruppe läßt sich nach obigem Verfahren erzielen. So geben Brombenzol und dessen Derivate beim Erhitzen und Cyankalium in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung im Rohr auf ca. 200° bei Gegenwart von Kupfercyanür, die entsprechenden Nitrile, die jedoch unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen sofort zu den Carbonsäuren verseift werden. 2 g Brombenzol, 2 g Cyankalium, 0,5 g Kupfercyanür, 7 ccm Wasser und 3 ccm Alkohol liefern nach 20stündigem Erhitzen auf 200° nahezu die berechnete Menge Benzoësäure[2]. Ebenso wird die Umsetzung aromatischer Halogenverbindung mit Neutralsalzen[3] durch Kupfer katalysiert. Die zunächst entstehenden Phenolester werden im Verlaufe der Reaktion verseift. Ohne Kupferzusatz findet keine Halogenabspaltung statt. Die Ausbeute an Phenol aus Brombenzol und Natriumacetat beträgt 50%. Aus o-Chlorbenzoësäure werden durch 9—10stündiges Erhitzen mit Natriumacetat und Kupfer auf 140—150° 85% Salicylsäure gewonnen.

Anhangsweise sei auf die Beschleunigung hingewiesen, die die Umsetzungen aliphatischer Chlor- und Bromverbindungen mit Alkalisalzen durch einen Zusatz von Alkalijodid erfahren. Aus dem Chlor- oder Bromalkyl bildet sich hierbei mit Alkalijodid das erheblich reaktionsfähigere Jodalkyl, das sich mit der Alkaliverbindung unter Rückbildung von Jodalkali umsetzt[4].

4. Abspaltung von Wasser.

a) Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Die Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe kann durch sehr verschiedenartige Katalysatoren bewirkt werden. Sie erfolgt entweder in **flüssigem** Medium durch Erhitzen der

[1]) Rosenmund und Harms, B. *53*, 2226 (1920).
[2]) Goldberg und Nimerovsky, B. *40*, 2448 (1907).
[3]) Rosenmund und Struck, B. *52*, 1749 (1919).
[4]) Wohl, B. *39*, 1951 (1906).

Alkohole mit **Schwefelsäure, Phosphorsäure**[1]), **Ameisensäure**[2]), **wasserfreier Oxalsäure**[3]), **Kaliumbisulfat, Chlorzink,** in Spezialfällen ferner **Anilinbromhydrat**[4]) und **Jod**[5]), oder durch Überleiten der Alkohole in **dampfförmigen** Zustande über erhitzte Kontaktsubstanzen. Als solche wirken am günstigsten **Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd** und blaues **Wolframoxyd**[6]). Sehr geeignet sind ferner **Kaolin** und andere **Aluminiumsilikate,**, sowie geglühtes **Aluminiumphosphat**[7]).

Derartige Dehydratationskatalysen werden zweckmäßig in einem Kupferrohr ausgeführt, das sich in einem auf 200—600° heizbaren Luftbad befindet. Um ein Anbrennen der Stopfen zu verhüten, werden die Enden des Kupferrohres mit Bleischlangen umwickelt, durch die kaltes Wasser zirkuliert[8]). Zur Darstellung größerer Mengen von Äthylenkohlenwasserstoffen läßt sich vorteilhaft die von Bouveault zur katalytischen Dehydrierung der Alkohole angegebene Anordnung (S. 429) benutzen. Das Reaktionsrohr wird in diesem Falle mit Tonkugeln von ca. 1 ccm Größe gefüllt, die in einem Luftstrom bei 300° getrocknet sind. Mit dieser Apparatur läßt sich in einem Tage etwa 1 kg Alkohol in Äthylen überführen[9]). Bei Verwendung hochsiedender Alkohole, speziell bei der Wasserabspaltung aus Glykolen arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck[10]).

Von großer Wichtigkeit ist, namentlich beim Aluminiumoxyd, die Beschaffenheit des Katalysators. Die besten Resultate werden mit einem aus Aluminiumsulfatlösungen mit Ammoniak gefällten, gut ausgewaschenen und bei 300° getrockneten Präparat erhalten. Dasselbe muß in Säuren und Alkalien leicht löslich sein; hoch erhitzte, in Säuren unlösliche Tonerde ist nahezu wirkungslos[11]). Demgegenüber wird die katalytische Wirksamkeit des Thoriumoxyds durch Erhitzen nicht merklich verringert. Durch den Gebrauch unwirksam gewordene Präparate von Thoriumoxyd können daher durch einfaches Glühen regeneriert werden.

Die erforderliche Reaktionstemperatur schwankt mit der Natur des Alkohols zwischen 300 und 450°. Hierbei ist zu beachten, daß mit steigender Temperatur neben der Wasserabspaltung die Wasserstoffabspaltung mehr und mehr in den Vordergrund tritt[12]).

b. Darstellung von Äthern.

Über die Darstellung von Äthern aus Alkoholen mittels **Schwefelsäure, Sulfosäuren, Phosphorsäure, Arsensäure, Salzsäure** und **Chlorzink** siehe unter „Alkoxylgruppe". Hier sei nur auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit der Benzylalkohol und Benzhydrol unter dem katalytischen Einfluß

---

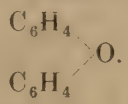
[1]) Newth, Soc. *79*, 915 (1901).
[2]) Wallach, A. *291*, 361 (1896); *356*, 243 (1907).
[3]) Zelinsky und Zelikow, B. *34*, 3250 (1907).
[4]) Kyriakides, C. 1914, II 123. [5]) Hibbert, C. 1915, II, 689.
[6]) Ipatiew, B. *34*, 596 (1901); *35*, 1047 (1902); *36*, 1990 (1903); Sabatier und Mailhe, A. ch. (8) *20*, 289 (1910).
[7]) Senderens, C. r. *144*, 1109 (1907); Bl. (4) *1*, 690 (1907); vgl. Ipatiew, C. 1908, II, 1099.
[8]) Ipatiew, B. *36*, 1991 (1903). [9]) Bouveault, Bl. (4) *3*, 117 (1908).
[10]) D. R. P. 254665; 256717; Kyriakides, C. 1914, II, 122.
[11]) Ipatiew, B. *37*, 2986 (1904).
[12]) Sabatier und Mailhe, A. ch. (8) *20*, 328, 339 (1910).

minimaler Mengen von Säuren oder sauren Salzen in Dibenzyläther bzw. Benzhydryläther übergehen[1]).

Auf rein katalytischem Wege lassen sich Äther durch Überleiten der Alkohole in dampfförmigem Zustand über **Aluminiumoxyd** gewinnen. Methylalkohol liefert bei Temperaturen von 250—300° glatt Dimethyläther, Äthylalkohol bei 240° Äthyläther neben wenig Äthylen[2]). Zur Darstellung höherer Äther ist das Verfahren nicht geeignet. Günstigere Resultate werden bei Verwendung von bei 150° entwässertem **Alaun** als Kontaktsubstanz erzielt[3]). Äthylalkohol liefert bei 180—195° Äthyläther in einer Ausbeute von 70%. Bildung von Äthylen und Acetaldehyd findet bei richtig geleitetem Prozesse nicht statt. Bei Verwendung von wäßrigem Alkohol sinkt die Ausbeute erheblich. Ein Alkohol von 60 Vol.-Proz. ergibt eine Ausbeute von 30—40%. Propylalkohol geht nach dem gleichen Verfahren bei 185° zu 54% in Dipropyläther, Amylalkohol zu 28% in Diamyläther, Allylalkohol zu 30% in Diallyläther über.

Sehr glatt gelingt die Darstellung der Phenylalkyläther durch Überleiten des Gemisches von Phenol mit überschüssigem Alkohol über **Thoriumoxyd** bei 390—420°[4]). Die besten Resultate werden mit Methylalkohol erzielt. Bei den höheren Alkoholen muß ein erheblicher Überschuß an Alkohol genommen werden, da ein Teil desselben unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zerfällt.

Das Verfahren ist auch zur Darstellung rein aromatischer Äther verwendbar. So entsteht Diphenyläther in einer Ausbeute bis zu 50% durch Überleiten von Phenol über Thoriumoxyd bei 400—500°[5]). Nebenher entsteht unter gleichzeitiger Wasserstoffabspaltung Diphenylenoxyd



c) Darstellung von Estern.

(Vgl. auch den Abschnitt „Carboxylgruppe".)

Die Esterbildung durch Wechselwirkung einer organischen Säure mit einem Alkohol wird durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren außerordentlich beschleunigt[6]). Die Esterifizierungsgeschwindigkeit ist dem Disciationsgrad und der Konzentration der katalysierenden Säure annähernd proportional. Man ist daher geneigt, die beschleunigende Wirkung der Mineralsäuren auf den Gehalt an Wasserstoffionen zurückzuführen[7]). Nach Senderens und Aboulenc[8]) wirken **wasserfreies Aluminiumsulfat** und **Kaliumbisulfat** als gute Esterificierungskatalysatoren.

---

[1]) Meisenheimer, B. *41*, 1420 (1908); Sabatier und Murat, C. r. *158*, 534 (1914).

[2]) Senderens, C. r. *148*, 227 (1909); A. ch. (8) *25*, 449 (1912).

[3]) Mailhe und Godon, C. 1920, I. 364, 561; III, 239; D. R. P. 278777.

[4]) Sabatier und Mailhe, C. r. *151*, 359 (1910).

[5]) Sabatier und Mailhe, C. r. *151*, 492 (1910); *155*, 260 (1912); Bl. (4) *11*, 843 (1912).

[6]) Berthelot, Bl. (2) *31*, 341 (1879); Fischer und Speier, B. *28*, 3252 (1895).

[7]) Goldschmidt, B. *28*, 3218 (1895); *29*, 2208 (1896), Ph. Ch. *60*, 728 (1902).

[8]) Senderens u. Aboulenc, C. r. *152*, 1671 (1911); *153*, 881 (1911).

Eine glatte Esterbildung erreicht man ferner durch Überleiten der Dämpfe von Säuren mit überschüssigem Alkohol über **Titandioxyd** bei 280 bis 300°[1]). Thoriumoxyd und Aluminiumoxyd wirken weniger günstig, da sie gleichzeitig die Alkohole unter Olefinbildung, die Carbonsäuren unter Bildung von Ketonen zersetzen; günstiger wirkt Zirkonoxyd bei 240°[2]). Sehr gute Resultate erzielten Hauser und Klotz[3]) mit **Berylliumoxyd** bei 310°. Die Ausbeuten an Ester betragen 70% und mehr. Auch Ester tertiärer Alkohole können auf diesem Wege gewonnen werden. Durch einfaches Ausglühen kann der Katalysator ohne Nachlassen seiner Wirksamkeit wieder regeneriert werden.

Die sog. Umesterung, d. h. der Austausch des Säureradikals, welcher bisweilen beim Erhitzen von Säureestern mit Alkoholen mit anderem Alkylradikal auch bei Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt, wird durch kleine Mengen Mineralsäuren oder Natriumalkoholat stark begünstigt[4]).

d) Darstellung von Acetalen.

s. unter „Alkoxylgruppe".

e) Darstellung von Säureamiden und Säurenitrilen.

Leitet man die Dämpfe von Säureestern oder Säureanhydriden im Gemenge mit Ammoniak bei 450° über **Aluminiumoxyd** oder **Thoriumoxyd** so entstehen Säureamide[5]).

Bei höherer Temperatur, 470—500°, erhält man in vorzüglicher Ausbeute die entsprechenden Säurenitrile[6]).

Acetonitril entsteht in einer Ausbeute von 85% beim Überleiten von Essigsäuredämpfen mit einem geringen Überschuß von Ammoniak über auf 500° erhitztes Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd[7]).

Durch wiederholtes Überleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Ammoniak über ThO_2 bei 430—450° entsteht Blausäure bzw. Ammoniumcyanid in nahezu quantitativer Ausbeute. Ohne Katalysator beginnt die Reaktion erst bei 600°[8]).

Auch durch Überleiten von Aldoximen über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 350—380° lassen sich Säurenitrile in guter Ausbeute gewinnen[9]).

f) Darstellung von Aminen.

Amine entstehen durch Überleiten von Alkoholdämpfen mit überschüssigem Ammoniak über **Thoriumoxyd** bei 250—350°. Es bilden sich nebeneinander primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Nebenher entstehen, namentlich bei Verwendung sekundärer Alkohole ungesättigte Kohlenwasserstoffe[1]). Auch gemischte Amine lassen sich nach diesem

---

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. *150*, 823 (1910); *152*, 358, 494, 1044 (1912).
[2]) Mailhe, C. 1921, I 488; Bl. (4) *29*, 101 (1921).
[3]) Ch. Z. *37*, 146 (1913); D. R. P. 261878.
[4]) E. Fischer, B. *53*, 1635 (1920); Grün, B. *54*, 290 (1921).
[5]) Mailhe, C. 1919, III, 952.
[6]) Mailhe, C. 1918, I, 1152; II, 110, 701; 1919, I, 726; 1920, I, 114, 889; III, 85.
[7]) Van Epps und Reid, C. 1917, I, 486.
[8]) Mailhe, C. 1920, III, 184. [9]) Mailhe und Godon, C. 1918, I, 610.
[10]) Sabatier und Mailhe, C. r. *148*, 898 (1909); *153*, 160, 1204 (1911); Gaudion, Bl. (4) *9*, 417 (1911).

Verfahren gewinnen. Anilin- und Methylalkoholdampf bei 400—430° über Aluminiumoxyd gebleit, liefert ein Gemisch von Mono- und Dimethylanilin, das durch nochmaliges Überleiten mit Methylalkohol vollständig in die tertiäre Base verwandelt werden kann[1]).

g) Darstellung von Mercaptanen.

Eine direkte Umwandlung der Alkohole in die Mercaptane gelingt durch Überleiten derselben in dampfförmigem Zustand mit Schwefelwasserstoff über **Thoriumoxyd** bei 300—380°[2]).

5. Abspaltung von Kohlendioxyd.

Der unter dem Einfluß hoher Temperaturen eintretende Zerfall der Carbonsäuren in CO_2 und Kohlenwasserstoffe:

$$R \cdot COOH = RH + CO_2,$$

verläuft bei Gegenwart **fein verteilter Metalle** bereits bei viel niedrigerer Temperatur. So bewirkt reduziertes **Nickel** schon bei 240°, schnell bei 320° die Zersetzung der Essigsäure in CO_2 und Methan. Weniger energisch wirkt fein verteiltes **Kupfer**[3]).

Die Abspaltung von CO_2 aus β-Ketonsäuren wird durch geringe Mengen **organischer Basen** außerordentlich beschleunigt. Versetzt man z. B. eine größere Menge Acetondicarbonsäure oder Sucrinyldiessigsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit einem Tropfen **Anilin,** so entsteht unter lebhaftem Aufbrausen Aceton bzw. Acetonylaceton[4]). Der Zerfall der optischen Antipoden der Camphocarbonsäure und Bromcamphocarbonsäure in CO_2 und Campher bzw. Bromcampher wird durch optisch aktive Basen z. B. Chinin und Chinidin in verschiedenem Grade katalysiert. Inaktive Camphocarbonsäure liefert demgemäß bei der partiellen Zersetzung in Gegenwart optisch aktiver Basen optisch aktiven Campher und optisch aktive Camphocarbonsäure. Diese stereochemisch spezifische, katalytische Wirkung optisch aktiver Basen bildet ein interessantes und physiologisch wichtiges Analogon zu der bekannten Spezifität der Enzyme[5]).

Die in vieler Beziehung den β-Ketonsäuren ähnlichen Phenolcarbonsäuren (mit Ausnahme der sehr beständigen m-Oxybenzoësäure) werden beim Kochen mit **tertiären Basen** (Pyridin, Chinolin, besonders aber Dimethylanilin) ganz glatt in CO_2 und die betreffenden Phenole gespalten[6]).

6. Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd. Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Carbonsäuren.

Die bekannte Darstellungsmethode von Ketonen und Aldehyden durch Destillation der Calciumsalze von Carbonsäuren für sich oder im Gemisch mit ameisensaurem Calcium, läßt sich zu einer katalytischen

[1]) Mailhe und Godon, C. 1918, II, 530.
[2]) Sabatier und Mailhe, Bl. (4) *11*, 99 (1912).
[3]) Mailhe, Bl. (4) *5*, 616 (1909); Ch. Z. *33*, 242, 253 (1909); Sabatier und Mailhe, C. 1914, II 830. [4]) Willstätter und Pfannenstiel, A. *422*, 6, 14 (1921).
[5]) Bredig und Fajans, B. *41*, 752 (1908); Fajans, Ph. Ch. *73*, 25 (1910); Creighton, Ph. Ch. *81*, 543 (1913); Bredig, Z. El. *24*, 285 (1919).
[6]) Claisen, A. *418*, 76 (1919); vgl. v. Hemmelmayr, M. *34*, 388 (1913).

Darstellung der Ketone und Aldehyde umgestalten, indem man die Dämpfe von Carbonsäuren entweder für sich, oder im Gemenge mit Ameisensäure, bei solchen Temperaturen über Metalle, deren Oxyde oder Carbonate leitet, bei denen die primär entstehenden Salze unter Bildung von Ketonen, bzw. Aldehyden zerfallen.

So läßt sich nach einem Verfahren von Squibb[1]) Aceton in vorzüglicher Ausbeute durch Überleiten von Essigsäuredampf über **Bariumcarbonat** oder gefälltes **Calciumcarbonat**[2]) bei 450—500° erhalten. Die summarisch nach folgender Gleichung verlaufende Reaktion

$$2\,CH_3\cdot COOH \xrightarrow[500^0]{CaCO_3} CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2 + H_2O,$$

setzt sich aus folgenden beiden Einzelreaktionen zusammen:

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3\cdot COOH + CaCO_3 = (CH_3\cdot COO)_2Ca + CO_2 + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad (CH_3\cdot COO)_2Ca = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CaCO_3,$$

wobei also das Calziumcarbonat ständig zurückgebildet wird. In die Technik scheint dieses Verfahren jedoch keinen Eingang gefunden zu haben[3]).

Die Methode liefert befriedigende Ausbeuten bei der Darstellung von Diäthylketon aus Propionsäure (86%) und Di-n-propylketon aus n-Buttersäure (77%). Mit steigendem Molekulargewicht der Säuren nimmt die Ausbeute infolge von Nebenreaktionen (Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Aldehyde) ab:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOH = C_nH_{2n} + HCOOH;$$

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOH + HCOOH = C_nH_{2n+1}\cdot CHO + CO_2 + H_2O.$$

Säuren mit verzweigter Kohlenstoffkette (Isobuttersäure, Isovaleriansäure) liefern bei Verwendung von Calciumcarbonat nur sehr geringe Ketonausbeuten[4]).

Von den zahlreichen untersuchten Katalysatoren: Cu, Ni, Zk, Cd[5]), Fe, FeO[6]), Fe_2O_3[6]), CuO, ZnO[7]), CdO[7]), Al_2O_3, Ce_2O_3, ZrO_2, TiO_2, UO_3, U_3O_8, SnO_2, $CdCO_3$, $ZnCO_3$, $CaCO_3$[8]), $BaCO_3$ usw.[9]) haben sich zur Darstellung von Ketonen **Manganoxydul**[1]), **Thoriumoxyd** und **Zirkonoxyd**[11]) am besten bewährt.

Bereitung der Katalysatoren. Manganoxydul erhält man durch Erhitzen von käuflichem, gefälltem Mangancarbonat in einem Strom von Methylalkoholdampf auf ca. 400°. Es bildet ein blaßgrünes Pulver und behält seine Aktivität ohne merkbare Abschwächung lange Zeit. Eine geringe, im Verlaufe der Reaktion auftretende Kohleabscheidung ist ohne Einfluß.

Thoriumoxyd wird dargestellt durch Erhitzen seines Hydrates, Oxalats, Nitrats oder Sulfats. Die Wirksamkeit der aus verschiedenen Aus-

[1]) Wagner, J. *1895*, 544.

[2]) Senderens, C. r. *154*, 1518 (1912); Sabatier und Mailhe, C. r. *156*, 1730 (1913). [3]) Ullmann, Enzyklopädie, I 104; vgl. D. R. P. 298851.

[4]) Sabatier und Mailhe, C. r. *156*, 1730 (1913).

[5]) Mailhe, Ch. Z. *33*, 242, 253 (1909).

[6]) Mailhe, C. r. *157*, 219 (1913). [7]) Mailhe, Bl. [4] *13*, 666 (1913).

[8]) Sabatier und Mailhe, Bl. [4] *13*, 319 (1913); C. r. *156*, 1730 (1913); Ipatiew und Schulmann, Bl. [5] *34*, 1105 (1904).

[9]) Vergleichende Zusammenstellung s. Senderens, A. ch. [8] *28*, 258 (1913).

[10]) Sabatier und Mailhe, C. r. *158*, 830 (1914).

[11]) Senderens, A. ch. [8] *28*, 243 (1913).

gangsmaterialien gewonnenen Präparate ist die gleiche. Auch abgebrannte Auerglühstrümpfe können mit dem gleichen Erfolge benutzt werden. Da das Thoriumoxyd seine Wirksamkeit auch durch starkes Glühen nicht verändert, läßt sich der durch Kohleabscheidung unbrauchbar gewordene Katalysator durch einfaches Glühen an der Luft wieder regenerieren.

Zirkonoxyd. Man verwendet käufliches Zirkonoxyd. Beim starken Glühen scheint die Aktivität etwas nachzulassen.

Zur Darstellung der Ketone leitet man die Dämpfe der Säuren über eine 60 cm lange, auf 400—450° erhitzte Schicht des Katalysators, wobei man sich der gleichen Einrichtung wie bei der katalytischen Reduktion bedienen kann (S. 394). Bei hochschmelzenden Säuren, bei denen die angegebene Apparatur Schwierigkeiten bereitet, führt man die Dämpfe der Säure zweckmäßig mittels eines Kohlensäurestromes über den Katalysator.

Nach diesem Verfahren lassen sich symmetrische und unsymmetrische, aliphatische und fettaromatische Ketone mit gleich gutem Erfolge gewinnen. Säuren mit verzweigter Kohlenstoffkette, wie Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefern mit ThO_2 oder ZrO_2 günstigere Resultate, als bei Verwendung von MnO. Ungesättigte Ketone können auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Bei der Darstellung asymmetrischer Ketone durch Überleiten eines Gemisches zweier Säuren über den Katalysator entstehen naturgemäß neben dem gemischten Keton die beiden, den angewandten Säuren entsprechenden symmetrischen Ketone. Zur leichteren Abtrennung des gewünschten unsymmetrischen Ketons verwendet man zweckmäßig eine der beiden Säuren, und zwar meist die niedriger molekulare im Überschuß (ca. 3 Mol.). So erhält man Acetophenon durch Überleiten eines Gemisches von 1 Mol. Benzoësäure mit 3 Mol. Essigsäure über Manganoxydul oder Thoriumoxyd bei 400 bis 450° in nahezu quantitativer Ausbeute. Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Säuregemisch muß zum Zwecke der Einführung in den Katalysatorraum durch gelinde Erwärmung mit einem Bunsenbrenner flüssig gehalten werden.

Aus den oberhalb 300° siedenden Säuren lassen sich auch durch Erhitzen mit Katalysatoren in flüssigem Zustande die entsprechenden Ketone in guter Ausbeute gewinnen[1]).

Die katalytische Darstellung rein aromatischer Ketone vom Typus des Benzophenons bereitet insofern Schwierigkeiten, als die meisten Katalysatoren auf die Benzoësäure und deren Kernhomologe entweder unwirksam sind, oder dieselben in CO_2 und Benzolkohlenwasserstoffe spalten. Bei Verwendung von **Lithiumcarbonat, Bariumcarbonat** und **Manganoxydul** gelingt es, die Benzoësäure bei 550° zur Hauptsache in CO_2, H_2O und Benzophenon zu zerlegen, doch dürfte dieser Methode zurzeit noch keine präparative Bedeutung zukommen[2]).

Auch cyclische Ketone, wie Cyclopentanon, Cyclohexanon, Suberon und deren Alkylderivate lassen sich weit besser und einfacher als durch Destillation der Ca-Salze von Dicarbonsäuren der Adipin-, Pimelin- und Korksäurereihe auf katalytischem Wege gewinnen. Man unterwirft zu diesem Zwecke die genannten Dicarbonsäuren unter Zusatz eines Katalysators, wie

[1]) Easterfield und Taylor, Soc. *99*, 2298 (1912); D. R. P. 295657.
[2]) Sabatier und Mailhe, C. 1914, II 830.

Barythydrat, Bariumcarbonat, Zinkstaub, Eisenpulver usw. einer langsamen Destillation, ev. unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes.

Darstellung von Cyclopentanon. 500 g Adipinsäure werden in einem geräumigen Fraktionskolben mit hohem Ansatz mit 20 g $Ba(OH)_2$ im Luftbad so lange auf 290—295° erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Nach Sättigung mit Kaliumkarbonat wird das Cyclopentanon abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert[1]).

Darstellung von Aldehyden[2]). Die Darstellung von Aldehyden durch katalytische Zersetzung eines Gemisches einer Fettsäure mit Ameisensäure:

$$R \cdot COOH + HCOOH = R \cdot CHO + CO_2 + H_2O,$$

gelingt am besten unter Verwendung von **Titandioxyd** oder **Manganoxydul.**

Man leitet zu diesem Zwecke die Dämpfe der in den Aldehyd zu verwandelnden Säure mit dem doppelten Volumen Ameisensäure gemischt über den Katalysator. Die Zersetzungstemperatur beträgt beim TiO_2 300°, bei Verwendung von MnO 300—360° Der Überschuß an Ameisensäure wird unter Entwicklung gasförmiger Produkte völlig zerstört. Ketone entstehen dabei im allgemeinen nicht. Die Ausbeuten betragen 40—90%. Benzoësäure gibt unbefriedigende Resultate.

Das verwendete TiO_2 muß aus Titantrichlorid mit Ammoniak gefällt und unterhalb 350° getrocknet sein. Höheres Erhitzen beeinträchtigt seine Wirksamkeit. Die beim Gebrauch rasch eintretende Kohleabscheidung kann deshalb nicht durch einfaches Glühen entfernt werden.

7. Abspaltung von Chlormethyl.

Die Abspaltung von Chlormethyl aus Methyldichlorglykolsäuremethylester unter Bildung von Oxalmethylestersäurechlorid:

$$CH_3O \cdot CCl_2 \cdot COOCH_3 = ClCO \cdot COOCH_3 + CH_3Cl$$

erfordert bei Abwesenheit von Katalysatoren 15stündiges Erhitzen im Rohr auf 220—230°. In Gegenwart einer geringen Menge **Platinmohr** erfolgt die Abspaltung von Chlormethyl schon beim Siedepunkte des Dichloresters (etwa 180°) innerhalb weniger Stunden[3]).

VIII. Anlagerungsaktionen.

1. Anlagerung von Wasserstoff.

(s. unter Reduktion S. 393.)

2. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine wird nach den allgemeinen Gesetzen der Katalyse durch die gleichen Stoffe begünstigt, die die Spaltung der Alkylhaloide katalysieren. So vereinigt sich Isobutylen mit Salzsäure beim Durchleiten durch ein auf 100° erhitztes, mit **Asbest** gefülltes Rohr so gut wie vollständig zu tert.-Butyl-

[1]) D. R. P. 256622; vgl. Sabatier und Mailhe, C. r. *156*, 1730 (1913); *158*, 987 (1914); H. Berger, Diss. Kiel 1914, S. 28.

[2]) Sabatier und Mailhe, C. r. *156*, 561 (1912); *158*, 985 (1914).

[3]) Scholl und Egerer, A. *397*, 327 (1913).

chlorid, während bei Abwesenheit des Katalysators keine Reaktion bemerkbar ist[1]).

Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen erfolgt ohne Katalysator sehr langsam; Salzsäure läßt sich überhaupt nicht addieren. Dagegen vollzieht sich die Bildung von Vinylchlorid nach D. R. P. 278249 sehr glatt wenn man ein Gemisch gleicher Volumina Acetylen und Salzsäure bei 180° über mit **Quecksilberchlorid** imprägnierten Bimsstein leitet. Aus Acetylen und Bromwasserstoff erhält man bei 200° unter Verwendung von Quecksilberbromid je nach dem Mischungsverhältnis Vinylbromid oder Äthylidenbromid. Nach D. R. P. 288584 entsteht Vinylchlorid durch Einleiten von Acetylen in konz. Salzsäure bei 80—90° in Gegenwart von Quecksilberchlorid.

3. Anlagerung von Wasser (Alkoholen, organischen Säuren).

a) Anlagerung von Wasser, Alkoholen, und organischen Säuren an ungesättigte Verbindungen.

Die Anlagerung von Wasser an ungesättigte Verbindungen erfolgt unter dem katalytischen Einfluß von **Säuren**. Isobutylen, das durch Wasser allein nicht verändert wird, geht mit verdünnter Schwefelsäure langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° unter Wasseraufnahme in Trimethylcarbinol über[2]):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_3.$$

Die katalytische Wirksamkeit der angewandten Säure ist ihrem Dissoziationsgrad annähernd proportional, es scheint daher, daß ihre Wirksamkeit im wesentlichen auf ihren Gehalt an Wasserstoffionen zurückzuführen ist. Zur Verwendung gelangen vorwiegend die starken anorganischen Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, sowie die aromatischen Sulfosäuren[3]), seltener die weit schwächer wirkenden organischen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure[4]). Zur Verbesserung der Mischungsverhältnisse setzt man bei der Hydratation von in Wasser unlöslichen Substanzen ein mit Wasser und der zu hydratisierenden Verbindung mischbares Lösungsmittel zu, z. B. Eisessig, Alkohol[5]), Aceton[6]) oder Äther[7]). Die Konzentration der angewandten Säure, sowie die eingehaltene Temperatur beeinflussen den Verlauf der Hydratation oft in hohem Maße, insofern als sekundäre Reaktionen: Isomerisationen, hydrolytische Spaltungen Platz greifen.

Mit organischen Säuren vereinigen sich die Olefine zu Säureestern, z. B.[8]):

$$(CH_3)_2C=CH\cdot CH_3 + CH_3COOH = (CH_3)_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_3\\O\cdot COCH_3\end{matrix}$$

---

[1]) Faworsky, A. *354*, 334 (1907). [2]) Butlerow, A. *180*, 245 (1875).
[3]) D. R. P. 223795; Barbier und Grignard, Bl. [4] *3*, 139 (1908); *5*, 512 (1909).
[4]) Miklaschewsky, B. *24*, Ref. 269 (1891).
[5]) Wiggers, A. *33*, 358 (1840); *57*, 247 (1846); Flawitzky, B. *12*, 1022 (1879).
[6]) D. R. P. 212893. [7]) Aschan, C. 1919, I, 935.
[8]) Béhal und Desgrez, C. r. *114*, 676 (1892).

In diesem Falle wirken die angewandten Säuren selbst als Katalysatoren. Die Anlagerung erfolgt daher unter diesen Bedingungen nur mit den starken organischen Säuren, z. B. den chlorierten Essigsäuren mit erheblicher Geschwindigkeit. In den meisten Fällen bedarf es jedoch des Zusatzes eines stark sauren Katalysators, wie Schwefelsäure[1]), Benzolsulfosäure[2]) oder Phosphorsäure[3]). Auch Chlorzink[4]) und andere wasserfreie Metallchloride[5]) wirken als gute Katalysatoren.

Darstellung von Isobornylacetat. 100 g Camphen werden mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g 50%iger Schwefelsäure unter gelegentlichem Umschütteln einige Stunden auf 50—60° erwärmt. Das Gemisch, das anfänglich zwei Schichten bildet, geht bald in eine homogene farblose oder schwach rötliche Lösung über. Nach 2—3 Stunden verdünnt man mit Wasser, trennt das sich abscheidende Isobornylacetat ab, wäscht mit Wasser und verdünnter Sodalösung, trocknet über Chlorcalcium und destilliert im Vakuum.

Die Anlagerungsreaktion organischer Säuren an Olefine ist umkehrbar, indem die Säureester beim Erhitzen in Gegenwart von Säuren mehr oder weniger weitgehend in Säuren und Olefine zerfallen[6]). Es ergibt sich daraus die Regel, die Säureester vor der Destillation sorgfältig von jeder Spur Säure zu befreien.

Ähnlich wie mit organischen Säuren vereinigen sich manche Olefine in Gegenwart von Mineralsäuren mit Alkoholen zu Äthern: Trimethyläthylen mit zwei Gewichtsteilen Methylalkohol und $\frac{1}{4}$ Gewichtsteil Schwefelsäure 4 Stunden im Rohr auf 95° erhitzt liefert 50% der theoretischen Menge Methyltertiäramyläther[7]). Unter ähnlichen Bedingungen liefert Camphen Isobornylmethyläther[8]), Isopren 2-Methylbutenolmethyläther[9]).

Die Acetylenkohlenwasserstoffe gehen beim Behandeln mit verdünnter oder konz. Schwefelsäure oder aromatischen Sulfosäuren unter Wasseraufnahme in Ketone über:

$$C_6H_5 \cdot C \equiv CH + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Acetylen selbst liefert Acetaldehyd allerdings nur in sehr geringer Menge[10]). Anwesenheit von **Mercurisalzen** beschleunigt die Reaktion in hohem Maße, so daß sich dieses Verfahren zu einer technischen Darstellung des Acetaldehyds aus Acetylen hat ausbauen lassen[11]). Gemäß D. R. P. 250356 verwendet man eine 45%ige Schwefelsäure, in der 2—3% Quecksilberoxyd durch Erwärmen auf 80—90° gelöst werden. Die Acetylenabsorption verläuft am besten bei ca. 30°. Hierbei scheidet sich eine komplexe Quecksilberverbindung[12]) in Form eines weißen, später durch

[1]) Bertram und Wahlbaum, J. pr. [2] *49*, 1 (1894); D. R. P. 67255; Wallach A. *271*, 288 (1892); D. R. P. 207156; Über die Anlagerung organischer Säuren an Butadiëne s. D. R. P. 252160.

[2]) D. R. P. 223795. [3]) D. R. P. 229190.

[4]) Kondakow, J. pr. [2] *48*, 479 (1893); Ertschikowsky, Bl. [3] *16*, 1584 (1896).

[5]) D. R. P. 208487.

[6]) Menschutkin und Konowalow, B. *17*, 1361 (1884); Konowalow, B. *18*, 2808 (1885); Ph. Ch. *2*, 6, 382 (1888); Zelinsky und Zelikow, B. *37*, 1374 (1904).

[7]) Reychler, C. 1907, I, 1125.

[8]) Semmler, B. *33*, 3429 (1900). [9]) Eigene Beobachtung.

[10]) Lagermarck und Eltekoff, B. *10*, 637 (1877).

[11]) Literaturzusammenstellung s. Baum, N. *8*, 596 (1920); Neumann und Schneider, Z. ang. *33*, 189 (1920).

[12]) K. A. Hofmann, B. *32*, 874 (1899); Kutscheroff, B. *42*, 2759 (1909); Biltz und Reinkober, A. *404*, 219 (1914); Manchot, A. *417*, 93 (1918).

Ausscheidung von Quecksilber grau werdenden Niederschlages ab, die wahrscheinlich den wahren Katalysator darstellt. Um eine Berührung des Acetylens mit dem Katalysator zu bewirken, ist daher energisches Rühren erforderlich. Im D. R. P. 291794 werden an Stelle der Schwefelsäure aromatische Sulfosäuren vorgeschlagen.

Ähnlich wie Wasser addieren sich nach D. R. P. 271381[1]) in Gegenwart von Mercurisalzen Alkohole und Carbonsäuren an Acetylen unter Bildung von Äthern bzw. Estern des hypothetischen Äthylidenglykols:

$$CH \equiv CH + 2\,CH_3COOH = CH_3 \cdot CH(OCOCH_3)_2;$$

$$CH \equiv CH + CH_2OH \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl = CH_2Cl \cdot \begin{matrix} CH - O \\ \cdot \\ CH_2 - O \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_3.$$

In einzelnen Fällen lassen sich die primär durch Anlagerung von 1 Mol. Säure an 1 Mol. Acetylen entstehenden Vinylester festhalten, z. B.

$$CCl_3 \cdot COOH + CH \equiv CH = CH_2 = CH \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3.$$

Darstellung von Äthylidendiacetat. 250 g wasserfreie Essigsäure werden mit 10 g Quecksilbersulfat versetzt, und unter sehr raschem Rühren bei 60—100° trocknes Acetylen eingeleitet. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird so eingestellt, daß kein unabsorbiertes Gas aus dem Apparat entweicht. Wenn die Absorption praktisch aufgehört hat, unterwirft man das Reaktionsgemisch der Destillation im Vakuum. Die zuerst übergehende Essigsäure enthält geringe Mengen Vinylacetat; darauf destilliert Äthylidendiacetat über. Ausbeute 80—90%.

Verwendet man an Stelle des Eisessigs eine Essigsäure, welche mit einer dem eingeleiteten Acetylen äquivalenten Menge Wasser verdünnt ist, so erhält man an Stelle des Äthylidendiacetats in glatter Reaktion Acetaldehyd. Man verwendet beispielsweise eine 96%ige, mit 3% Mercurisulfat versetzte Essigsäure. Die Acetylenabsorption vollzieht sich nach diesem Verfahren etwa 5mal so rasch, wie bei der Verwendung wäßriger Quecksilbersulfatlösungen.

Die Vereinigung von Acetylen und Wasser kann auch durch andere Katalysatoren bewirkt werden. Nach einem Verfahren der chemischen Fabrik Rhenania erhält man Acetaldehyd in einer Ausbeute von 15—16% durch Überleiten von Acetylen und Wasserdampf (1 : 4) über Raseneisenerz bei 400°. Gleiche Teile Acetylen und Ammoniak bei 350—380° über Bauxit geleitet, geben neben stickstoffhaltigen Basen[2]) bis zu 50% Acetonitril. Nach dem Am. P. 1244901[3]) leitet man sorgfältig gereinigtes Acetylen mit einem großen Wasserdampfüberschuß (1 : 400) bei 60° über mit **Molybdänsäure imprägnierten Asbest.** Die Ausbeute an Acetaldehyd beträgt 17%. Als Katalysatoren sind ferner basische Metallsalze, insbesondere Vanadinate, Molybdate und Chromate[4]), sowie auf Holzkohle niedergeschlagenes Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde[5]) vorgeschlagen worden.

b) Hydrolytische Spaltungen.

α. Spaltung α,β-ungesättigter Aldehyde und Ketone.

Manche α,β-ungesättigten Aldehyde und Ketone werden beim Erwärmen mit **Säuren** oder **Alkalien** unter Wasseraufnahme an der Stelle der Doppel-

[1]) Vgl. D. R. P. 322746; 334554.
[2]) Vgl. Tschitschibabin, *JK*, *47*, 703 (1915). [3]) Vgl. D. R. P. 334357.
[4]) A. Wohl, C. 1921, II 557. [5]) H. L. Bender, C. 1921, II 645.

bindung gespalten. Mesityloxyd wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in 2 Mol. Aceton gespalten. Citral zerfällt beim Kochen mit 10%iger **Kaliumcarbonatlösung** in Acetaldehyd und Methylheptenon[1]), **Pulegon** wird durch Erwärmen mit **Ameisensäure** glatt in Aceton und 1,3-Methylcyclohexanon gespalten[2]). Benzalacetophenon, Benzalacetessigester und ähnliche Verbindungen liefern beim Erwärmen mit zalkoholischer Kalilauge Benzaldehyd und die betreffenden Ketone. Die Reaktion stellt eine Umkehrung des Kondensationsvorganges dar.

β. Esterverseifung[3]).

Die hydrolytische Spaltung der Ester durch Wasser in Säure und Alkohol erfolgt bei Abwesenheit von Katalysatoren in der Kälte mit sehr geringer Geschwindigkeit. **Säuren** beschleunigen den Vorgang in hohem Grade und zwar steigt die katalytische Wirkung der angewandten Säure mit ihrem Dissoziationsgrad und ist in erster Annäherung der Wasserstoffionenkonzentration proportional.

Nachdem die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung eines bestimmten Esters, z. B. des Methylacetats für H-Ionen bekannt ist, kann man umgekehrt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit dieses Esters die Anzahl der in einer Lösung befindlichen H-Ionen bestimmen. Durch Gegenwart von Neutralsalzen erfährt die katalytische Wirkung der H-Ionen eine nicht unerhebliche Steigerung.

In noch höherem Grade als durch Säuren wird die hydrolytische Spaltung der Ester durch **Basen** beschleunigt. Auch in diesem Falle wächst die katalytische Wirksamkeit der Base mit ihrem Dissoziationsgrad, und ist die Verseifungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen der OH-Ionenkonzentration proportional.

Neutralsalze bewirken bei starken Basen eine geringe, bei schwachen Basen eine starke Herabsetzung der Verseifungsgeschwindigkeit.

In gleicher Weise wie die Verseifung der Ester wird auch die Aufspaltung der Laktone zu den Oxysäuren, sowie die hydrolytische Spaltung der Säure-amide, -anilide und Imidoäther durch Säuren und Basen katalytisch beschleunigt.

γ. Spaltung der Polysacharide und Glykoside.

Die hydrolytische Spaltung der Polysacharide wie Rohrzucker, Malzzucker, Milchzucker, Dextrin, Stärke usw. vollzieht sich unter der Einwirkung verdünnter **Säuren.** Insbesondere ist die Spaltung des Rohrzuckers in Glucose und Fructose, die sog. Inversion eingehend untersucht und gehört zu den am längsten bekannten katalytischen Prozessen. Auch dieser hydrolytische Vorgang wird durch H-Ionen ausgelöst und ist die Spaltungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen der H-Ionenkonzentration direkt proportional. Die Rohrzuckerinversion kann daher, wie die Esterverseifung, zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Säuren verwendet werden.

---

[1]) Verley, C. 1897, I 495.

[2]) Wallach, A. *289*, 338 (1896); Klages, B. *32*, 2567 (1899).

[3]) Literatur s. G. Woker, Die Katalyse, Bd. I, S. 95 Anm. 2, sowie die Lehrbücher der theoretischen Chemie von Nernst und Ostwald.

Zur Hydrolyse der Polysaccharide bedarf es im allgemeinen nur sehr geringer Säuremengen. Eine Lösung von 80 g Rohrzucker in 20 ccm Wasser wird durch 4 mg Salzsäure bei 100° nahezu völlig invertiert[1]). Auch schwache Säuren, wie schweflige Säure[2]) und Kohlensäure[3]) vermögen die Hydrolyse von Polysachariden zu bewirken. Ein Zusatz von Neutralsalzen steigert die Wirkung der katalysierenden Säure bei starken Säuren, bei schwachen Säuren, von der Trichloressigsäure abwärts wirkt dieser Zusatz dagegen hemmend[4]).

Die Hydrolyse der den Disachariden in ihrer Konstitution nahestehenden Glucoside wird in gleicher Weise durch Säuren beschleunigt[5]).

4. Anlagerung von Alkoholen und 1,3-Dicarbonylverbindungen an Isocyansäureester.

Die oft träge verlaufende Vereinigung von Alkoholen mit Phenylisocyanat zu Phenylurethanen, z. B.

$$C_6H_5N=C=O + C_2H_5OH = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix},$$

wird durch kleine Mengen von **Alkali** oder **alkalisch wirkenden Agenzien,** wie **Kalium-** oder **Natriumcarbonat, Natriumacetat** oder **metallisches Natrium**[6]) sehr beschleunigt.

Das Gleiche gilt für die Bildung von C-Carbaniliden durch Anlagerung von 1,3-Dicarbonylverbindungen an Phenylisocyanat[7]).

5. Anlagerung von Aminen an Senföle; Bildung substituierter Thioharnstoffe.

o-Nitrophenylsenföl und Anilin wirken bei Wasserbadtemperatur nicht aufeinander ein. Die Vereinigung der Komponenten zu o-Nitrodiphenylthioharnstoff erfolgt jedoch leicht bei Anwesenheit einer Spur **Salzsäure,** wenn man z. B. dem Reaktionsgemisch eine kleine Messerspitze salzsaures Anilin zufügt.

Die Wirkung der Salzsäure ist wohl so zu erklären, daß sich diese zunächst an das Senföl anlagert:

$$R\cdot N=C=S + HCl = R\cdot NH\cdot CCl=S,$$

und das entstehende Chlorid unter Wiederabspaltung von Salzsäure mit dem Anilin reagiert[8]).

Die Vereinigung primärer aromatischer Amine mit Schwefelkohlenstoff zu symmetrisch disubstituierten Tiohharnstoffen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + CS_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + H_2S,$$

wird durch Zusatz geringer Mengen **Schwefel**[9]) oder **Wasserstoffsuperoxyd**[10]) sehr erleichtert.

[1]) Wohl, B. *23*, 2086 (1890). [2]) D. R. P. 130980.
[3]) Lippmann, B. *13*, 1823 (1880). [4]) Spohr, J. pr. [2] *32*, 32 (1885).
[5]) Vgl. A. A. Noyes und Hall, Z. ph. C. *18*, 240 (1895).
[6]) Dieckmann, Hoppe und Stein, B. *37*, 4627 (1905); Claisen, A. *418*, 82 (1918). Vallée, Bl. [4] *3*, 185 (1908); Tschugaeff und Glebko, B. *46*, 2759 (1913).
[7]) Dieckmann, B. *37*, 4628 (1904).
[8]) Arndt und Rosenau, B. *50*, 1258 (1917).
[9]) Hugershoff, B. *32*, 2245 (1899).
[10]) v. Braun, B. *33*, 2726 (1900); v. Braun und Beschke, B. *39*, 4371 (1906).

Darstellung von Diphenylthioharnstoff. 50 g Anilin, 50 g Alkohol, 50 g Schwefelkohlenstoff und ca. 0,25 g krystallisierter Schwefel werden im Wasserbad 5—6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus dem gebildeten Krystallbrei wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung von Anilin mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol (unter Zusatz von Wasser) umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ[1]).

o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Aminophenol, die Naphtylamine lassen sich durch 1—2stündiges Erhitzen mit CS_2, Schwefel und Alkohol im Wasserbad quantitativ in die Thioharnstoffe verwandeln. Auch die aliphatischen dithiocarbaminsauren Salze, die zur Überführung in die Thioharnstoffe einer Erhitzung mit Alkohol auf 110—120° bedürfen[2]), unterliegen der Schwefelwasserstoffabspaltung bei Zusatz von Schwefel in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur.

IX. Kondensation.

1. Aldolkondensation und analoge Reaktionen.

Acetaldehyd kondensiert sich unter dem katalytischen Einfluß verschiedener alkalischer und saurer Agenzien unter Verknüpfung zweier Aldehydmoleküle zum 3-Oxybutyraldehyd, dem sog. Aldol:

$$2\,CH_3CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Der Vorgang ist umkehrbar. In analoger Weise vollzieht sich die Vereinigung zweier Ketonmoleküle, von Aldehyden mit Ketonen, Säureestern, Säureanhydriden und anderen Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen. Die gebräuchlichsten Kondensationsmittel sind folgende:

1. **Alkalische Kondensationsmittel**: Ätzalkalien, Alkalicarbonate, Natriumamid, Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erden, Cyankalium, Natriumacetat, Natriumsulfit, die Alkoholate der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums, primäre und sekundäre aliphatische Amine, Pyridin und Chinolin.

2. **Saure Kondensationsmittel**: Mineralsäuren, wasserfreie Metallchloride, wie Chlorzink, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, die Phosphorchloride und Kaliumbisulfat.

Die Wirkungsweise der Kondensationsmittel ist nur in wenigen Fällen aufgeklärt. Genauer reaktionskinetisch untersucht wurde durch Koelichen[3]) die Kondensation des Acetons zum Diacetonalkohol:

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3,$$

unter der Einwirkung von Alkalien. Danach ist die Geschwindigkeit der Kondensation, ebenso wie der umgekehrte Vorgang der Spaltung, der jeweiligen Hydroxylionenkonzentration proportional.

Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß die Aldolkondensation und ähnliche Kondensationsreaktionen auf einer vorhergehenden Enolisierung der Carbonylverbindungen beruhen. Als Kondensationsmittel wirken danach alle diejenigen Katalysatoren, welche die Umlagerungsgeschwindigkeit bei Keto-Enoltautomeren erhöhen[4]).

---

[1]) E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate, Braunschweig 1908, S. 7.
[2]) A. W. Hofmann, B. *1*, 26 (1868).
[3]) K. Koelichen, Z. ph. C. *33*, 129 (1900).
[4]) Vgl. K. H. Meyer, A. *398*, 57 (1913).

2. Aluminiumchloridsynthesen.

(Vgl. Abschnitt II, S. 446).

3. Durch Cyanionen bewirkte Kondensationen.

a) Benzoinkondensation.

Zwei Moleküle Benzaldehyd vereinigen sich unter dem katalytischen Einfluß kleiner Mengen **Cyankalium** zu Benzoin:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CHO \\ \\ C_6H_5\cdot CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH(OH) \\ | \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix}$$

Darstellung von Benzoin[1]. Man mischt 200 g Benzaldehyd in 400 ccm Alkohol und 20 g reines Cyankalium in 200 ccm Wasser und kocht ½ Stunde am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoin ab, das unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die erste Mutterlauge liefert beim abermaligen Kochen mit 10 g KCN noch einige Gramm Benzoin. Gesamtausbeute 90% der Theorie.

Wie Cyankalium wirken **Natrium-** und **Bariumcyanid,** nicht dagegen Cyan in komplexer Bindung und die nur äußerst schwach ionisierte Blausäure. Auch freies Alkali vermag die Benzoinkondensation nicht zu bewirken.

Danach scheint die Ursache der kondensierenden Eigenschaft des Cyankalium auf einer spezifisch katalytischen Wirkung von **Cyanionen** zu beruhen. Nach den Untersuchungen von Bredig und Stern[2]) kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

$$\text{I. } C_6H_5\cdot CHO + CN' = C_6H_5CH\begin{matrix} O' \\ CN \end{matrix};$$

$$\text{II. } C_6H_5CH\begin{matrix} O' \\ CN \end{matrix} + C_6H_5\cdot CHO = C_6H_5\cdot CH(OH)CO\cdot C_6H_5 + CN'.$$

Andere Auffassungen über den Reaktionsverlauf der Benzoinkondensation s. Zincke, B. *9*, 1772 (1876); Nef, A. *298*, 312 (1897); *287*, 343 (1895); Knoevenagel, B. *21*, 1346 (1888); Knoevenagel und Chalanay, B. *25*, 295 (1892); Pomeranz, M. *21*, 389 (1900).

Die Menge des Cyankaliums kann nicht beliebig verringert werden, da dasselbe im Laufe der Reaktion zu Ameisensäure und Ammoniak verseift wird. Eine Reihe von Nebenreaktionen — Bildung von Benzoësäure, Mandelsäure, Amarin usw. — bewirken, daß die Ausbeute an Benzoin nicht über 90% beträgt. Die Kondensation scheint nicht umkehrbar zu sein[3]).

Wie der Benzaldehyd verhalten sich dessen Alkyl- und Alkoxylsubstitutionsprodukte[4]) und Furfurol[5]), dagegen geben die Amino-, Oxy-, Halogen- und Nitrobenzaldehyde[6]), ferner Zimtaldehyd[7]) keine, oder nur sehr geringe Mengen an Benzoinen. Auch aliphatische

---

[1]) Breuer und Zincke, A. *198*, 150 (1879).

[2]) Bredig u. Stern, Z. El. *10*, 582 (1904); E. Stern, Z. ph. C. *50*, 513 (1905).

[3]) Hörbye, Diss. Dresden 1915, S. 14; vgl. dagegen Smith, B. *26*, 65 (1893); Ekecrantz und Ahlquist, C. 1908, II, 1688.

[4]) Bösler, B. *14*, 323 (1881); Stierlin, B. *22*, 1376 (1889); Perkin, Soc. *59*, 164 (1891). [5]) Fischer, B. *13*, 1334 (1880); A. *211*, 218 (1882).

[6]) Hörbye, l. c., S. 12; Homolka, B. *17*, 1903 (1884); Ekecrantz und Ahlquist, l. c. [7]) Zincke und Hagen, B. *17*, 1814 (1884).

Aldehyde sind nicht zur Benzoinbildung befähigt[1]). Dagegen liefert Phenylglyoxal $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$ beim Erwärmen mit alkoholischem Cyankali glatt das entsprechende Benzoin: $C_6H_5CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$[2]). Über gemischte Benzoine s. Hörbye, Diss. Dresden 1915 und Ekecrantz und Ahlquist, C. 1908, II, 1688.

b. Spaltung von α-Diketonen.

α-Diketone zerfallen unter der Einwirkung alkalischer Agenzien, sofern sie nicht anderweitige Umwandlungen erleiden, in Aldehyde und Carbonsäuren bzw. deren Derivate, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHO \\ + \\ C_6H_5 \cdot COOK \end{matrix}.$$

Die Reaktion stellt gewissermaßen eine Umkehrung der Benzoinbildung dar. Sie wird ebenfalls durch **Cyanionen** sehr beschleunigt. So wird Benzil durch Alkohol in Gegenwart von Cyankali schon in der Kälte in Benzaldehyd und Benzoesäureester, durch Cyankali und starke Sodalösung in Benzaldehyd und benzoësaures Natrium gespalten[3]). Wie Benzil verhalten sich Furil, Phenanthrenchinon und Alloxan[4]), nicht aber Isatin.

Nach Michael und Palmer[5]) wirkt auch Blausäure in gleichem Sinne, wenn auch weniger energisch.

c. Darstellung von Aldehyd- und Ketoncyanhydrinen; Anlagerung von Blausäure an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester.

Die Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone vollzieht sich bei Abwesenheit von Katalysatoren nur sehr langsam. Durch Zusatz geringer Mengen Cyankali, bzw. Alkali oder Alkalicarbonat wird die Reaktion enorm beschleunigt[6]). Im gleichen Sinne, wenn auch schwächer, wirken Ammoniak und Amine[7]). Die Reaktion ist umkehrbar und führt zu einem von der Temperatur und der Natur des angewandten Aldehyds bzw. Ketons abhängigen Gleichgewicht:

$$R_2CO + HCN \rightleftarrows R_2C\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}.$$

Dasselbe beträgt z. B. beim Aceton und der äquivalenten Menge Blausäure bei 0^0 94,15%, bei 25^0 88,60%. Die Dissoziation der Aldehydcyanhydrine ist erheblich geringer. Beim Erhitzen in Gegenwart der Katalysatoren zerfallen die Cyanhydrine weitgehend in ihre Komponenten. Bei Abwesenheit des Katalysators ist die Dissoziationsgeschwindigkeit der Cyanhydrine, ebenso wie ihre Bildungsgeschwindigkeit gering, so daß sie sich unter diesen Bedingungen nahezu unzersetzt im Vakuum destillieren lassen. Daraus ergibt sich folgende

---

[1]) Fischer, A. *211*, 214 (1882).
[2]) Söderbaum, B. *24*, 1386 (1891); *25*, 3468 (1892).
[3]) Jourdan, B. *16*, 658 (1883). [4]) Strecker, A. *113*, 47 (1860).
[5]) Michael u. Palmer, Am. *7*, 189 (1885).
[6]) Ultée, Rec. *28*, 1, 248 (1909); Lapworth, Soc. *83*, 995 (1903).
[7]) Kiliani, B. *21*, 916 (1888).

Darstellungsmethode der Aldehyd- und Ketoncyanhydrine. Man bringt in einen geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben die Mischung des Aldehyds bzw. Ketons mit wasserfreier Blausäure (bei Aldehyden die äquivalente Menge, bei Ketonen 10% Überschuß) und fügt vorsichtig einige Tropfen konzentrierter Cyankalilösung, Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung hinzu. Die Mischung erhitzt sich nach kurzer Zeit und gerät in lebhaftes Sieden, weshalb man, namentlich bei Verwendung niederer Aldehyde[1]) und Ketone für gute Kühlung mit fließendem Wasser Sorge tragen muß. Nach beendigter Reaktion kühlt man stark ab, säuert mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion an und erhitzt das Gemisch mit absteigendem Kühler auf 100°, wobei die überschüssige Blausäure und unangegriffenes Keton abdestillieren. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.

Von großem theoretischen Interesse ist die Bildung von optisch aktivem Benzaldehydcyanhydrin durch Vereinigung von Benzaldehyd mit Blausäure in Gegenwart optisch aktiver Basen, z. B. l- oder d-Chinin bez. Chinidin[2]).

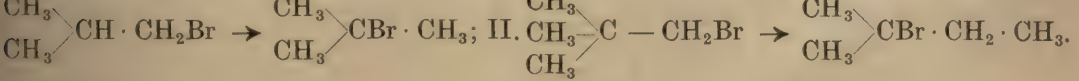
Auch die Anlagerung von Blausäure an die Kohlenstoffdoppelbindung α,β-ungesättigter Ketone und Säureester wird durch alkalisch wirkende Mittel wie **Cyankali,** Kaliumcarbonat, aliphatische Amine, Pyridin, Chinolin, Anilin, und Dimethylanilin mehr oder weniger stark beschleunigt[3]); vgl. den Abschnitt über „Doppelte und dreifache Bindung".

Blausäure wirkt auf Phenylisocyanat bei völligem Ausschluß von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Spuren **alkalisch wirkender Agenzien** (KCN, Na_2CO_3, Natriumacetat, Pyridin, Chinolin) bewirken unter äußerst energischer Reaktion die Vereinigung des Komponenten zu Cyanformanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$[4]).

X. Intramolekulare Umlagerungen.

1. Umlagerung der Alkylhaloide.

Primäre und sekundäre Alkylhaloide werden beim Erhitzen mit verschiedener Leichtigkeit mehr oder weniger vollständig in sekundäre bzw. tertiäre Alkylhaloide umgelagert. n-Propylbromid liefert Isopropylbromid, Isobutylbromid tert-Butylbromid (I)[5]), tert-Butylmethylbromid tert-Amylbromid (II)[6]):



[1]) Für die Darstellung von Acetaldehydcyanhydrin läßt sich die Methode in dieser Form nach meinen Erfahrungen nicht verwenden, da die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft. Man läßt in diesem Falle das Aldehyd-Blausäuregemisch in langsamem Strahle auf einige Körnchen Cyankali fließen, die man zur Milderung der Reaktion mit 10—20 ccm Äther überschichtet hat. Bei dieser Anordnung verläuft die Reaktion ruhig unter ständigem Sieden des Reaktionsgemisches.

[2]) Bredig und Fiske, Bi. *46*, 7 (1917).

[3]) Knoevenagel, B. *37*, 4065 (1904); Lapworth, Soc. *85*, 1214 (1904); Jones, Soc. *105*, 1547 (1914).

[4]) Dieckmann und Kämmerer, B. *38*, 2977 (1905); *40*, 3737 (1907).

[5]) Eltekow, B. *8*, 1244 (1875); Aronstein, Rec. *1*, 134 (1882); B. *14*, 607 (1881); Faworsky, A. *354*, 325 (1907).

[6]) Tissier, A. ch. [6] *29*, 357 (1893); vgl. Richard, A. ch. [8] *21*, 323 (1910).

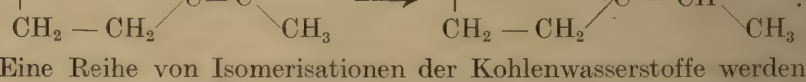
Die Umlagerungen sind bis zu einem gewissen Grade umkehrbar und führen zu einem von der Temperatur und dem evt. zugesetzten Verdünnungsmittel abhängigen Gleichgewicht.

Durch Katalysatoren wird die Umlagerung erheblich beschleunigt. Als solche wirken vor allem **Säuren** und **wasserfreie Metallhaloide.** Besonders stark ist die Wirkung des **Aluminiumbromids**[1]). Durch 4% $AlBr_3$ wird n-Propylbromid schon bei eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur nahezu vollständig in Isopropylbromid umgelagert, mit 10% $AlBr_3$ genügt schon 5 Minuten langes Kochen[2]). Die Umlagerung von Isobutylbromid in tert-Butylbromid wird durch **Quecksilberchlorid, Bromzink** und **Salzsäure** stark beschleunigt[3]). Auch anscheinend ganz indifferente Stoffe, wie **Asbest, Glaspulver** usw., vermögen die Umlagerung der Alkylhaloide zu begünstigen[4]).

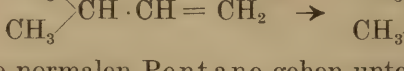
2. Verschiebung von Doppelbindungen.

Unter dem Einfluß von sauren oder alkalischen Agenzien erleiden viele ungesättigte Verbindungen unter Verschiebung der Doppelbindung eine Umlagerung in bindungsisomere Verbindungen.

Umlagerung der Olefine und Cycloparaffine. Die Isomerisation durch Säuren spielt namentlich in der Reihe der Terpene und alicyclischen Verbindungen eine hervorragende Rolle. Ganz allgemein verlegen Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung diese Bindung mit Mineralsäuren in den Ring, z. B.[5]):



Eine Reihe von Isomerisationen der Kohlenwasserstoffe werden durch Erhitzen mit **Aluminiumoxyd** oder durch **fein verteilte Metalle:** Ni, Pt, Pd, bewirkt. **(Kontaktisomerisationen).** Isopropyläthylen wird beim Überleiten über geglühtes Aluminiumoxyd bei 450° zu 60% in Trimethyläthylen umgelagert[6]):



Auch die normalen Pentane gehen unter diesen Bedingnugen vorzugsweise in Trimethyläthylen über[7]). Cyclopropan isomerisiert sich über Aluminiumoxyd bei 370—385° zu Propylen, 1,1 Dimethyl-cyclopropan, , bei 340—345° zu Trimethyläthylen[8]). Cyclohexan ver-

[1]) Kekulé und Schrötter, B. *12*, 2279 (1879). Man erhält daher bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auch bei Verwendung von n-Propylbromid und Isobutylbromid stets Isopropyl- bzw. tert-Butylderivate.

[2]) Gustavson, B. *16*, 958 (1883); s. auch V. Meyer und Müller, J. pr. [2] *46*, 182 (1892). [3]) Michael, Scharf und Voigt, C. 1916, *1*, 1015.

[4]) Menschutkin und Konowalow, B. *17*, 1361 (1884); *18*, 2819 (1885); Brunel, B. *44*, 1000 (1911); *384*, 245 (1911); C. 1918, I, 333; vgl. dagegen Meyer und Pond, B. *18*, 1623 (1885); Michael und Leupold, A. *379*, 263 (1911); Michael und Zeidler, A. *393*, 81 (1912).

[5]) Wallach, A. *360*, 29 (1908); *365*, 256 (1909); Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. 1914, S. 18ff. [6]) Ipatiew, B. *36*, 2003 (1903).

[7]) D. R. P. 263017. [8]) Ipatiew und Huhn, B. *36*, 2014 (1903).

wandelt sich beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd im geschlossenen Rohr auf 500—510° teilweise in Methylcyclopentan, während bei Abwesenheit von Aluminiumoxyd bei obiger Temperatur keine Veränderung des Cyclohexans eintritt[1]). Über die Isomerisation des Amylens zu Methylcyclobutan mittels Aluminiumchlorid s. Aschan, A. *324*, 26 (1902).

Die bei Abwesenheit von Katalysatoren erst bei 600° eintretende Isomerisierung des Cyclopropans zu Propylen erfolgt bei Gegenwart von **Platinschwamm** langsam schon bei Zimmertemperatur, rasch bei 100°. Geringe Mengen Wasser begünstigen die Umlagerung in hohem Grade[2]). Pinen wandelt sich unter der Einwirkung von **Palladiumschwarz** in einen isomeren Kohlenwasserstoff um[3]). Tricyclen liefert bei Überleiten über fein verteiltes **Nickel** bei 180—200° quantitativ Camphen[4]). Cycloheptan geht mit der gleichen Kontaktsubstanz bei 235° in Methylcyclohexan, Cyclooctan schon bei 205—210° in Dimethylcyclohexan über[5]).

Umlagerung der Acetylenkohlenwasserstoffe. Beim Erhitzen **mit alkolischem Kali** werden die einfach alkylierten Acetylene mit primärem Alkylradikal in zweifach substituierte Acetylene, diejenigen mit sekundärem Alkylradikal in Allenkohlenwasserstoffe umgelagert[6]), z. B.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH \rightarrow CH_3C = C \cdot CH_3;$$
$$(CH_3)_2CH \cdot C \equiv CH \rightarrow (CH_3)_2C = C = CH_2.$$

Andererseits gehen zweifach alkylierte Acetylen- und Allen-kohlenwasserstoffe beim Erhitzen mit metallischem **Natrium** auf 100° oder höher in die Na-Salze monosubstituierte Acetylene über[7]):

$$C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH;$$
$$(CH_3)_2C = C = CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot C \equiv CH.$$

Umlagerung der Allylbenzole in Propenylbenzole. Die Umlagerung der Allylbenzole in Propenylbenzole[8]) unter Verschiebung der Doppelbindung vollzieht sich beim Erhitzen mit **alkoholischer Kalilauge**[9]). Die Reaktion scheint umkehrbar zu sein[10]). Die technisch wichtige Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol,

$$OH[4]CH_3O[3]C_6H_3[1]CH_2 \cdot CH = CH_2 \rightarrow OH[4]CH_3O[3]C_6H_3[1]CH = CH \cdot CH_3$$

erfordert höhere Temperaturen, weshalb man in diesem Falle die Isomerisation durch mehrstündiges Erhitzen mit amylalkoholischem Kali auf 140°[11]), durch kurzes Schmelzen mit Ätzkali bei 220°[12]) oder am zweckmäßigsten

[1]) Ipatiew und Dowgelewitsch, B. *44*, 2987 (1911).
[2]) Tanatar, Z. ph. C. *41*, 735 (1902). [3]) Zelinsky, B. *44*, 2782 (1911).
[4]) Meerwein und van Emster, B. *53*, 1820 (1920).
[5]) Willstätter und Kametaka, B. *41*, 1480 (1908).
[6]) Faworsky, J. pr. [2] *37*, 382 (1888); *44*, 208 (1811); Krafft und Reuter, B. *25*, 2243 (1892); Krafft, B. *29*, 2236 (1896).
[7]) Faworsky, J. pr. [2] *37*, 417, 423 (1888); Béhal, Bl. [2] *49*, 581 (1888); Gustavson und Demjanow, J. pr. [2] *38*, 206 (1889); Kukuritschkin, C. 1904, I, 577.
[8]) Die Reaktion gilt auch für Homologe, s. Fichter und Alber, J. pr. [2] *74*, 333 (1906).
[9]) Ciamician und Silber, B. *23*, 1159 (1890); Eykmann, B. *23*, 855 (1890).
[10]) Agejewa, C. 1905, II, 1017. [11]) Tiemann, B. *24*, 2871 (1891).
[12]) Einhorn und Frey, B. *27*, 2455 (1894); D. R. P. 76982.

durch Erhitzen des trocknen Eugenolkaliums bei Luftabschluß auf 200° bewirkt[1]).

Nach Angeli[2]) lassen sich die vorstehenden Umlagerungen glatt durch mehrstündiges Erhitzen mit 5% trocknem Natriumäthylat auf 200° erreichen.

Die Umlagerung des Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluorens, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, in einen bindungsisomeren Kohlenwasserstoff vollzieht sich auch beim längeren Kochen mit **Piperidin** in alkoholischer Lösung[3]).

Umlagerung β,γ-ungesättigter Säuren in α,β-ungesättigte. β,γ-ungesättigte Säuren werden durch alkalische Mittel mehr oder weniger leicht in α,β-ungesättigte Säuren umgelagert[4]), z. B.:

$$\underset{\text{Δ^3-Dihydrosorbinsäure}}{CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H} \rightarrow \underset{\text{Δ^1-Dihydrosorbinsäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CO_2H}.$$

Die Reaktion ist umkehrbar. Die Umlagerung wird bewirkt durch **Ätzalkalien, Alkalicarbonate, Alkaliacetate, Ammoniak** und die alkalisch reagierenden **alipatischen Amine,** insbesondere **Piperidin,** dagegen sind Anilin, Pyridin[5]), Chinolin und ähnliche, neutral reagierende Basen unwirksam[6]).

Zur Ausführung der Umlagerung werden 10—20 g der β,γ-ungesättigten Säure in einem Kupferkolben mit 10%iger Natronlauge (10 Mol.) 10—20 Stunden lang gekocht. In einzelnen Fällen ist eine konzentriertere Lauge[7]) oder höhere Temperatur[8]) erforderlich. Die Umlagerung von α-Benzylcrotonsäure in α-Benzal-buttersäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CO_2H \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CO_2H,$$

erfordert die Durchführung einer gelinden Alkalischmelze (bei höchstens 230)[9]).

Auch Säuren und sauer reagierende Mittel vermögen in einzelnen Fällen die gleichen Umlagerungen zu bewirken. So wird Δ^2-Phenylcrotonlacton beim Kochen mit **Essigsäureanhydrid,** durch Einwirkung von **Salzsäure** in ätherischer Lösung, oder durch Erhitzen mit wenig **bromwasserstoffsaurem Diäthylanilin** in das isomere Δ^1-Phenylcrontonlacton umgelagert[10]).

Gelegentlich wird durch konz. oder 80%ige **Schwefelsäure** eine der obigen umgekehrte Umlagerung α,β-ungesättigter Säuren in β,γ-ungesättigte hervorgerufen[11]).

---

[1]) D. R. P. 179948. [2]) B. *26*, R. 597 (1893).

[3]) Thiele und Henle, A. *347*, 310 (1906).

[4]) Fittig, A. *283*, 47, 269 (1894); *304*, 128 (1899).

[5]) Die Bildung der Phenylisocrotonsäure (Fichter und Alber, J. pr. [2] *74*, 334 (1906); Vorländer, A. *345*, 244 (1906) und Δ^2-Citronellylidenessigsäure (Rupe, Pfeiffer und Splittgerber, B. *40*, 2813 [1907]) durch Kondensation von Phenylacetaldehyd bzw. Citronellal mit Malonsäure und Pyridin, scheint nicht auf einer durch das Pyridin bewirkten Bindungsverschiebung zu beruhen, sondern mit dem Reaktionsmechanismus der CO_2-Abspaltung aus den primär entstehenden Alkylidenmalonsäuren zusammenzuhängen (Riiber, B. *38*, 2742 [1905]).

[6]) Thiele, A. *319*, 148 (1901).

[7]) Fichter und Lutzkow, J. pr. [2] *74*, 327 (1906).

[8]) Bougault, C. 1911, I, 814.

[9]) Fichter und Alber, J. pr. [2] *74*, 332 (1906).

[10]) Thiele und Mayr, A. *306*, 189 (1899); Thiele, A. *319*, 183 (1901).

[11]) Blaise und Luttringer, Bl. [3] *33*, 816 (1905); Fichter, Kiefer und

2. Aufl. 1i, B, *42*, 4710 (1909).

[7]) D. R. P

3. Umlagerung tautomerer Verbindungen.

Die wechselseitige Umwandlung der desmotropen Formen tautomerer Verbindungen, d. h. die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Keto- und Enolformen im Schmelzfluß oder in Lösung wird durch alkalisch wirkende Katalysatoren, wie **Alkalicarbonate, Alkaliacetate** und vor allem **alipatische Basen,** speziell **Piperidin,** außerordentlich beschleunigt[1]). Die katalytische Wirksamkeit ist so groß, daß z. B. beim Acetessigester schon der alkalisch reagierende Zigarettenrauch oder weiches alkalihaltiges Glas die Umwandlung des Keto- oder Enolesters in den Gleichgewichtsester in wenigen Sekunden oder Minuten bewirkt[2]). Bei der Herstellung haltbarer Keto- oder Enol-präparate ist daher die Fernhaltung jeder Spur Alkali erforderlich, was am besten durch Zusatz einiger mg Oxalsäure oder Phtalsäure[3]) gelingt. Über die enolisierende Wirkung des Eisenchlorids s. K. H. Meyer, B. *44*, 2728 (1911).

4. Umlagerung stereoisomerer Verbindungen.

Die Umwandlung stereoisomerer Verbindungen ineinander können sowohl durch saure wie alkalische Mittel bewirkt werden. So gehen die α- und β-Alkylglykoside durch geringe Mengen **Salzsäure** in Alkohol, Äther, Aceton oder Benzol bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ineinander über[4]), α-Amarsäurelacton wird durch Erhitzen mit 25%iger alkoholischer **Schwefelsäure** auf 100° in γ-Amarsäurelacten[5]), Isoborneol durch Kochen mit **Natrium** in Xylollösung[6]), rascher und vollständiger durch Erhitzen mit **Natriumalkoholat** auf 250—300° in Borneol umgelagert[7]). In ähnlicher Weise erzielte Windaus[8]) die teilweise Überführung des d-Cholestanols in das Koprosterin. Die Umlagerung des Tropins in ψ-Tropin vollzieht sich am besten durch Kochen mit einer Auflösung von **Natriumamylat** in Amylalkohol[9]).

Die Umlagerung cis-transisomerer Verbindungen — es handelt sich auch hierbei um eine umkehrbare Reaktion — wird in hohem Grade durch **Säuren** speziell Halogenwasserstoffsäuren, sowie durch **Halogene,** insbesondere **Brom** katalytisch beschleunigt. Die Umlagerung von Malein- und Fumarsäure, von Citraconsäure in Mesaconsäure vollzieht sich am glattesten durch Einwirkung des Sonnenlichts auf die mit einer geringen Menge Brom versetzte Chloroformlösung[10]). **Jod** bewirkt bei den Säuren keine Umlagerung; dagegen werden die Maleinsäureester durch kurzes Kochen

---

[1]) Dieckmann, B. *44*, 975 (1911); *50*, 1377 (1917); *53*, 1773 (1920); K. H. Meyer und Wertheimer, B. *47*, 2375 (1914).

[2]) Knorr, Rothe und Averbeck, B. *44*, 1138 (1911); vgl. besonders Dieckmann, B. *49*, 2203 [1916].

[3]) Dieckmann, B. *47*, 838 (1914); *53*, 1414 (1920); *54*, 579 (1921).

[4]) Jungius, Ph. Ch. *52*, 97 (1915); Irvine und Cameron, Soc. *87*, 906 (1905).

[5]) Meerwein, J. pr. [2] *97*, 244 (1918).

[6]) Bryckner und Wagner, Bl. [3] *32*, 749 (1904).

[7]) D. R. P. 212908.

[8]) B. *49*, 1733 (1916).

[9]) Willstätter, B. *29*, 944 (1896).

[10]) Wislicenus, B. *29*, R. 1080 (1896); Fittig, B. *26*, 46 (1893); A. *304*, 119 (1899); Delisle, A. *269*, 93 (1892).

mit einem Körnchen Jod in Fumarsäureester verwandelt[1]); Isostilben mit einer Spur Jod dem Sonnenlicht ausgesetzt, geht in Stilben über[2]).

Konzentrierte Salzsäure bewirkt die Umlagerung von Malein- in Fumarsäure bei 10°, rauchende **Bromwasserstoffsäure** schon bei 0°, **Jodwasserstoffsäure** bei einmaligem Aufkochen[3]). Auch andere Mineralsäuren, wie Salpetersäure und Phosphorsäure und einige organische Säuren beschleunigen die Umlagerung, Schwefelsäure wirkt dagegen verzögernd[4]). Die Umwandlung von Malein- in Fumarsäure vollzieht sich unter der Mitwirkung von **Platinschwarz**[5]) oder **Salpetersäureanhydrid**[6]) bereits bei gewöhnlicher Temperatur, ferner durch Erhitzen mit einer konz. **Kaliumrhodanidlösung** auf 100°[7]).

Die cis-Formen der Cycloparaffindicarbonsäuren werden durch mehrstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure auf 180° in die trans-Formen umgelagert[8]).

Allo-α-Halogenäthylencarbonsäuren, z. B. allo-α-Chlor- und Bromzimtsäure, allo-α-Chlor- und Bromcrotonsäure gehen durch Einwirkung von **salzsaurem Pyridin** in Pyridinlösung in die stereoisomeren Formen über[9]). Die Umlagerung der β-Truxinsäure in die stereoisomere Neotruxinsäure bewirkten Stoermer und Laage[10]) durch mehrstündiges Erhitzen mit Pyridin oder Dimethylanilin auf 160—170°.

Geringe Mengen von **salpetriger Säure** bewirken die Umlagerung der stereoisomeren Formen bei den höheren Homologen der Acrylsäurereihe. Ölsäure wird in Elaidinsäure[11]), Erucasäure in Brassidinsäure[12]) umgelagert. Die gleichen Umlagerungen können auch durch Erhitzen mit wässeriger **schwefliger Säure** oder **Natriumbisulfit**lösung auf 200° erzielt werden[13]).

Über die Umlagerung stereoisomerer Oxime s. Ley, Ph. Ch. *18*, 388 (1895) und Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 278.

5. Racemisierung.

Die Racemisierung optisch aktiver Verbindungen läßt sich durch Katalysatoren stark beschleunigen. Dies gilt in erster Linie für alle diejenigen Fälle der Racemisierung, die auf dem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms, also auf Tautomerieerscheinungen zurückgeführt werden können. Hierher gehören die Racemisierungserscheinungen bei Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren, mit einem der Carbonylgruppe benachbarten, mit einem labilen H-Atom verbundenen, asymmetischen C-Atom. Enthält die Verbindung mehrere asymmetrische C-Atome, so beschränkt sich die Racemisierung auf das der Carbonylgruppe benachbarte C-Atom[14]). Als Katalysatoren wirken

---

[1]) Anschütz, B. *12*, 2283 (1879); A. *239*, 181 Anm. (1887); Skraup, M, *12*, 144 (1891).

[2]) Kelber und Schwarz, B. *45*, 1949 (1912); vgl. Stobbe und Niedenzu, B. *34*, 3904 (1901).

[3]) Kekulé, A. Spl. *1*, 134 (1861); Fittig und Dorn, A. *188*, 91 (1877); Anschütz, A. *254*, 175 (1889).

[4]) Skraup, M. *12*, 107 (1891); Kekulé und Strecker, A. *223*, 186 (1884).

[5]) Loew und Asō, C. 1906, II, 492. [6]) Schmidt, B. *33*, 3242 (1900).

[7]) Michael, J. pr. [2] *52*, 323 (1895).

[8]) Baeyer, B. *1*, 119 (1868); A. Spl. *7*, 43 (1870); *245*, 173 (1888); *258*, 218 (1890); Perkin, Soc. *65*, 585 (1894); *59*, 798 (1891); Aschan, A. *316*, 217 (1901).

[9]) Pfeiffer, B. *43*, 3039 (1910).

[10]) Stoermer u. Laage, B. *54*, 96 (1921).

[11]) Boudet, A. ch. [2] *50*, 391 (1892); Egoroff, C. 1904, I, 260.

[12]) Haussknecht, A. *143*, 54 (1867); Reimer und Will, B. *19*, 3321 (1886).

[13]) Saitzew, J. pr. [2] *50*, 73 (1894); vgl. Flawitzki, J. pr. [2] *61*, 80 (1900).

[14]) Vgl. Rabe, A. *388*, 338 (1912); Rothe, B. *47*, 843 (1914) und dortige Lit.

alle diejenigen Substanzen, welche die Keto-Enolumlagerung beschleunigen, also in erster Linie die alkalischen Reagenzien: **Ätzalkalien, Alkalicarbonate, Alkalialkoholate, Alkaliacetate, Amine, Pyridin, Chinolin** usw.[1]). Als hierher gehörige Beispiele seien erwähnt: die wechselseitige Umwandlung von l-Menthon in d-Menthon durch Natriumäthylat[2]) — die Inversionsgeschwindigkeit ist hierbei der Natriumäthylatkonzentration proportional — ferner die Umlagerung von Camphersäure in Isocamphersäure[3]), von Hyoscyamin in Atropin[4]) sowie die von E. Fischer aufgefundenen wechselseitigen Übergänge der Mono- und Dicarbonsäuren der Zuckergruppe durch Erhitzen derselben mit wässerigem Pyridin oder Chinolin auf 140—150°[5]).

6. Umlagerungen von am Stickstoff bzw. Sauerstoff substituierten aromatischen Aminen und Phenolen.

Die Umlagerung obengenannter Verbindungen in kernsubstituierte Aniline bzw. Phenole vollzieht sich unter dem katalytischen Einfluß von Säuren oder sauren Agenzien. Verwendung finden: **Mineralsäuren** in wässeriger alkoholischer, ätherischer oder Eisessiglösung, **Clorzink, salzsaure Zinnchlorürlösung, Anilinchlorhydrat in Anilin.** Vereinzelt vermögen auch organische Säuren derartige Umlagerungen zu bewirken. Die Wirkung der Säuren scheint ihrem Dissosiationsgrade annähernd proportional zu sein.

Zu den in Frage stehenden Reaktionen gehören: die Umlagerung der Phenylnitramine in o- und p-Nitraniline[6]), der aromatischen Nitrosamine in p-Nitrosoaniline[7]), der N-Chloracetanilide in o- und p-Chloracetanilide[8]), des Phenylhydrazins in p-Phenylendiamin[9]), die Benzidinumlagerung[10]), die Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol[11]), des Methylendianilins in Diaminodiphenylmethan[12]), des Diacetanilids in Acetyl-p-amino-acetophenon[13]), des Resorcindiacetats in Diacetoresorcin[14]).

XI. Polymerisation.

Siehe den besonderen Abschnitt dieses Handbuchs.

---

[1]) Vgl. die Übersicht über katalytische Racemisation bei Winther, Ph. Ch. *56*, 465, 719 (1906).

[2]) Tubandt, A. *339*, 41 (1905); *354*, 259 (1907); *377*, 284 (1910); Beckmann, A. *250*, 325 (1889); *289*, 362 (1896). [3]) Aschan, A. *316*, 220 (1901).

[4]) Will und Bredig, B. *21*, 2777 (1888); Ladenburg, B. *21*, 3065 (1888).

[5]) E. Fischer, B. *23*, 800, 2611 (1890); *24*, 2136, 4216 (1891); *29*, 582 (1896).

[6]) Bamberger, B. *30*, 1253 (1897).

[7]) Fischer und Hepp, B. *19*, 2991 (1886); *20*, 1247 (1887); Hantzsch und Pohl, B. *35*, 2975 (1902); Fischer, B. *45*, 1096, 1098 (1912).

[8]) Acree und Johnson, Am. *37*, 410 (1907); *38*, 265 (1907); *48*, 358 (1912); Rivett, Ph. Ch. *82*, 201 (1913); *85*, 113 (1913); Blanksma, Rec. *21*, 366 (1902); *22*, 290 (1903). [9]) Thiele und Wheeler, B. *28*, 1538 (1895).

[10]) Stern, B. *17*, 379 (1884); Bandrowski, B. *17*, 1181 (1884); Sachs und Wittaker, B. *35*, 1433 (1902).

[11]) Kekulé, Z. *1866*, 689; Goldschmidt und Reinders, B. *29*, 1369, 1899 (1896).

[12]) Eberhardt und Welter, B. *27*, 1810 (1894); *33*, 250 (1904); vgl. Braun und Kruber, B. *45*, 2977 (1912). [13]) Chattaway, Soc. *85*, 388 (1904.

[14]) Eykmann, C. 1904, I, 1597; 1905, I, 814; Heller, B. *42*, 2736 (1909); *45*, 418 (1912).

Verestern und Verseifen

bearbeitet von

Prof. Dr. **Kurt Heß** in Berlin-Dahlem,

Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie.

Einleitung.

Wird das Wasserstoffatom der für die organischen Säuren charakteristischen Carboxylgruppe $-C\langle^{O}_{OH}$ durch Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt, so erhält man die Ester der organischen Säuren $-C\langle^{O}_{OR}$ (R = Alkyl oder Aryl). Der Esterbegriff umfaßt aber nicht nur diese von organischen Säuren sich ableitenden Substitutionsprodukte, sondern auch die Analogen der anorganischen Säuren; den Estern der organischen Säuren stehen die Ester der anorganischen zur Seite und teilen mit diesen typische Eigenschaften.

Die Ester der Säuren erscheinen als die Kondensationsprodukte zwischen Alkohol (Phenol) und Säure:

$$R \cdot COOH + R^1OH = R \cdot COOR^1 + H_2O$$
$$S \cdot OH + R^2OH = S \cdot OR^2 + H_2O$$
$$(S = \text{anorg. Säurerest}).$$

Dementsprechend gestaltet sich ihre vornehmste Darstellungsmethode: Gemeinsame Behandlung von Säure und Alkohol. Dieser Reaktion liegt nicht ohne weiteres die angegebene Kondensationsgleichung zugrunde. Bringt man Säure und Alkohol zusammen, so vollzieht sich in den meisten Fällen die Reaktion in dieser Weise, aber in keinem Falle verläuft die Reaktion quantitativ. Nur ein Bruchteil der Komponenten setzt sich zu Ester um. Der Bildung eines Esters aus Säure und Alkohol steht die Zerlegung des Esters in seine Komponenten durch Wasser gegenüber. Zwischen den vier an diesen beiden Reaktionen beteiligten Komponenten: Säure, Alkohol, Ester und Wasser besteht ein Gleichgewichtszustand, der sich als Ausdruck der beiden sich begegnenden Reaktionen in folgender Weise wiedergeben läßt:

$$R \cdot COOH + R^1OH \rightleftarrows R \cdot COOR^1 + H_2O.$$

Die Zerlegung eines Esters in Säure und Alkohol wird als Verseifung bezeichnet. Veresterung und Verseifung stehen also in unmittelbarer Abhängigkeit voneinander und bedingen sich in ihrer methodischen Behandlung.

Betrachten wir zunächst die Bildung von Ester aus Säure und Alkohol.

Veresterung.

I. Die rationelle Estersynthese aus Alkohol und Säure wird von zwei Momenten beherrscht, deren Festlegung die Vorbedingung dieser Veresterungsmethodik wurde:

1. Die Geschwindigkeit des Veresterungsvorganges,
2. Das Reaktionsgleichgewicht des umkehrbaren Veresterungsvorganges.

Bringt man ohne weiteres Alkohol und Säure zusammen, so bildet sich die dem Gleichgewicht entsprechende Menge Ester erst nach einiger, oft sehr langer Zeit. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Veresterung vollzieht, ist weitgehend von der Konstitution des Alkohols und der Säure abhängig, die zu einem Ester vereinigt werden sollen. So zeigte sich zum Beispiel, daß primäre Alkohole sich schneller als sekundäre verestern lassen, und diese wieder schneller als tertiäre Alkohole[1]). Ebenso ist die Geschwindigkeit abhängig vom Radikal der Säure. Von den zahlreichen Einzelheiten der Menschutkinschen Ergebnisse kann man ferner hervorheben, daß in homologen Reihen im allgemeinen die Mengen gebildeten Esters mit dem Molekulargewicht zunehmen. Auch hat Menschutkin beobachtet, daß Säuren, deren Carboxylgruppen an einem tertiären Kohlenstoffatom stehen, nur schwer veresterbar sind. (Vgl. die Bedeutung dieser sich in der Nachfolgezeit immer wieder bestätigenden Regel für die theoretischen Vorstellungen des Veresterungsvorganges Seite 479.) Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt noch stärker beim Vergleich aliphatischer und aromatischer Radikale in Erscheinung. Es kann hier unter Umständen, wie wir sehen werden, die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Ausbleiben der Veresterungsreaktion heruntergehen. In den allermeisten Fällen verläuft die Reaktion so langsam, daß eine Beschleunigung im dringenden methodischen Interesse liegt. Für die Beeinflussung der Geschwindigkeit ist nach den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) die Temperatur von großem Einfluß. Erhöhung der Temperatur bewirkt wesentliche Beschleunigung. So macht man von dieser Tatsache weitgehenden Gebrauch. Es ist aber nicht gesagt, daß die Temperaturerhöhung in allen Fällen von wesentlichem Vorteil ist, und es empfiehlt sich diese Beziehung von Fall zu Fall zu prüfen. Ein weiteres wirksamstes Mittel zur Beschleunigung der Veresterungsgeschwindigkeit steht in der Form von Katalysatoren zur Verfügung. Hier spielen die anorganischen Säuren, vor allen Dingen Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine ausschlaggebende Rolle. (Als Katalysatoren kommen auch gelegentlich schwefelsaure Salze, gewisse Sulfonsäuren und auch Fermente, sog. Esterasen in Betracht.) Durch die Arbeiten von W. Ostwald, H. Gold-

[1]) N. Menschutkin, A. *195*, 334 (1879); *197*, 193 (1879); A. ch. [5], *20*, 229 (1880); *23*, 14 (1881); *30*, 81 (1883); Rec. *2*, 117; Schwab, Rec. *2*, 64.

[2]) Berthelot und Péan de St. Gilles, A. ch. *65*, *66* (1862); *68* (1863).

schmidt, R. Wegscheider u. a. ist für die Beschleunigung der dissoziierte Anteil der als Katalysator wirkenden Säure, und zwar das Wasserstoffion entscheidend verantwortlich zu machen. Entsprechend ihrer Wirkung als Katalysatoren sind die Zusätze nur in unverhältnismäßig geringer Menge zu machen. Man würde daher mit nur sehr wenig Mineralsäure auskommen. Für die Menge des Beschleunigungsmittels ist aber der Gesichtspunkt als Katalysator nicht allein maßgebend, und wir werden im folgenden sehen, daß mitunter eine wesentlich größere Menge von Zusatzsäure angebracht ist. Dies hängt mit dem zweiten für die Methodik zu berücksichtigenden Moment, der Umkehrbarkeit aller Esterreaktionen zusammen, worauf wir jetzt eingehen.

Läßt man gleiche Mengen z. B. von Essigsäure und Äthylalkohol aufeinander einwirken, so stellt sich das den Geschwindigkeiten der beiden entgegenlaufenden Reaktionen entsprechende Gleichgewicht dann ein, wenn $^2/_3$ der angewandten Säure sich in Ester umgewandelt haben:

$$\underset{^1/_3}{CH_3COOH} + \underset{^1/_3}{C_2H_5OH} \rightleftarrows \underset{^2/_3}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{^2/_3}{H_2O}$$

Damit ist aber die Wechselwirkung zwischen den Komponenten nicht zum Stillstand gekommen, es bildet sich vielmehr in der Zeiteinheit aus Alkohol und Säure genau soviel Ester, als durch das gebildete Wasser Ester zu Alkohol und Säure verseift wird. Nur bleibt dabei das angegebene Verhältnis gewahrt: Wir haben den typischen Fall einer Reaktion im dynamischen Gleichgewicht vor uns. Die Reaktion unterliegt dem Massenwirkungsgesetz. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß das Gleichgewicht nur durch Veränderung der Mengenverhältnisse von außen her verändert werden kann. In dieser Veränderungsmöglichkeit liegt die Handhabe für die methodische Ausgestaltung der Reaktion als Veresterungsreaktion. Für die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Esterbildung erlaubt das Massenwirkungsgesetz folgende Möglichkeiten: 1. Vermehrung der Säurekonzentration, 2. Vermehrung der Alkoholkonzentration, 3. Verminderung der Esterkonzentration, 4. Verminderung der Wasserkonzentration. Methodisch wird von allen vier Möglichkeiten Gebrauch gemacht. Je nach den vorliegenden Verhältnissen wird man sich zu einer oder mehrerer der genannten Maßregeln entschließen. Die Maßregel ist jeweils von den in Frage stehenden Materialien abhängig. Handelt es sich um die Veresterung einer kostbaren Säure mit einem wohlfeilen Alkohol, so wird man die Alkoholkonzentration vermehren, im umgekehrten Fall die Säurekonzentration. Die Vermehrung einer der Komponenten kann auf das Gleichgewicht, und damit auf die Ausbeute von Ester von so starkem Einflusse sein, daß z. B. im vorliegenden Fall bei einem zehnfachen Überschuß von Äthylalkohol bis zu 99,7 % der Essigsäure in den Ester übergeführt werden. Handelte es sich um die Veresterung einer wertvollen Säure mit überschüssigem Alkohol, oder eines wertvollen Alkohols mit überschüssiger Säure, so wird man in beiden Fällen das Gleichgewicht zugunsten der Esterbildung auch noch verschieben, wenn man für die Verminderung der Wasserkonzentration sorgt, d. h. wenn man nach Möglichkeit das entstehende Wasser entfernt. Hierzu stehen verschiedene Mittel zur Verfügung, das beliebteste ist konzentrierte Mineralsäure, z. B. konzentrierte Schwefelsäure. Da die Mineralsäure, wie wir oben sahen, gleichzeitig auch katalytische Wirkung besitzt, so erfüllt der Zusatz daran einen doppelten Zweck. Da die Wirkung

als wasserbindendes Mittel an stöchiometrische Verhältnisse geknüpft ist, der Wirkung als Katalysator, wie oben hervorgehoben, durch eine unverhältnismäßig geringe Menge Genüge geleistet ist, so wählt man zweckmäßig den Zusatz an Mineralsäure höher, als es für die katalysatorische Wirkung allein notwendig wäre. E. Fischer und A. Speier[1]) machen darauf aufmerksam, daß ein übertriebener Zusatz von Mineralsäure jedoch zu vermeiden ist.

Als wasserbindende Mittel sind auch entwässertes Kupfersulfat, Kaliumpyrosulfat, Chlorzink, Aluminiumsulfat, Kaliumbisulfat u. a. empfohlen worden.

Die vierte Möglichkeit, die Veresterung möglichst quantitativ zu gestalten, die Entfernung des jeweils gebildeten Esters aus dem Reaktionsgemisch, handhabt sich methodisch praktisch nur, wenn der Ester flüchtig ist, so daß er während der Reaktion am absteigenden Kühler abdestilliert werden kann. Für den Fall der Nichtflüchtigkeit oder Schwerflüchtigkeit wird man den an Ester gebildeten Anteil vom übrigen Esterifizierungsgemisch auf eine andere Weise abzutrennen versuchen, um das unveränderte Material nochmals der Veresterung auszusetzen.

Für den Veresterungsmechanismus liegt es nahe, Additionsverbindungen als Zwischenphase des Vorganges anzunehmen. So hat es gewiß mancherlei für sich, eine strukturchemische Beteiligung der Carbonylgruppe in Betracht zu ziehen[2]):

$$R\cdot C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + HO\cdot R^1 \rightleftarrows R\cdot C(OR^1)(OH)(OH) \rightleftarrows R\cdot C\overset{OR^1}{\underset{O}{<}} + H_2O$$

A. Preiswerk[3]) glaubt aus der schwierigen Veresterung der Carbonsäuren mit tertiärem α-Kohlenstoffatom I im Gegensatz zu der leichten Veresterung der Säuren mit primärem oder sekundärem α-Kohlenstoffatom II,

I. $R_3C\cdot COOH$ (R = Radikal)

II. $R^1_2HC\cdot COOH$ (R^1 = Radikal oder H-Atome)

daß ein H-Atom am α-C-Atom eine ausschlaggebende Rolle für den Veresterungsvorgang spielt, und gibt dieser Annahme durch folgendes Reaktionsbild Ausdruck:

$$R_2CH-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} \rightarrow \left(R_2C=C(OH)(OH)\right) \xrightarrow{C_2H_5OH} R_2CH-C(OC_2H_5)(OH)(OH)$$

$$\rightarrow R_2CH-C\overset{OC_2H_5}{\underset{O}{<}} + H_2O$$

Auch die Reaktionsträgheit gewisser substituierter aromatischer Carbonsäuren erklärt Preiswerk ähnlich. Vgl. Original. Diese Annahmen werden einer weiteren Nachprüfung bedürfen.

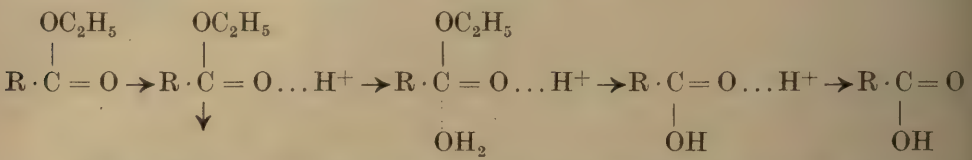
---

[1]) E. Fischer und A. Speier, B. *28*, 3252 (1895).

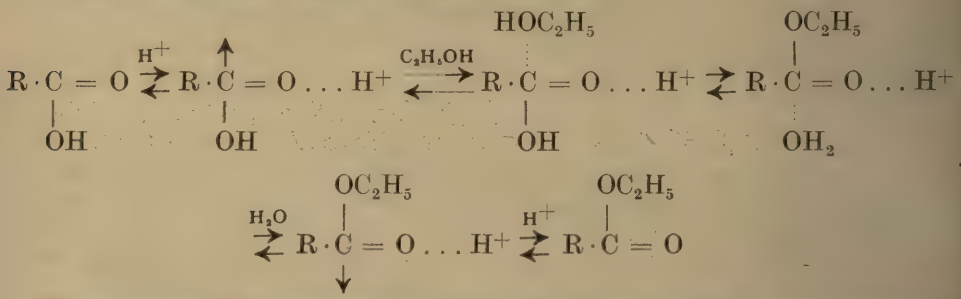
[2]) L. Henry, B. *10*, 2042 (1877); Wegscheider, B. *28*, 1468, 3127; M. *16*, 136, *18*, 629; vgl. Angeli, B. *29*, Ref. 591; Wegscheider, *29*, 2301.

[3]) A. Preiswerk, H. c. A. *2*, 649 (1919).

Es sind auch Versuche unternommen worden, die Wirkungsweise vom Wasserstoffion als Katalysator für die Veresterungsreaktion verständlich zu machen. Pfeiffer[1]) formuliert den Verseifungsvorgang unter Annahme einer tertiären Additionsverbindung in Anlehnung an die Konstitution halochromer Doppelverbindungen in folgender Weise:



Wir möchten in Anlehnung an diese plausiblen Vorschläge den Veresterungsmechanismus folgendermaßen formulieren:



Wahrscheinlich werden aber für den vollständigen Mechanismus noch die Isomerien zu berücksichtigen sein, die Hantzsch[2]) in einer Reihe von wichtigen Arbeiten für die Säuren aufgefunden hat:

Vgl. die Andeutungen von A. Grün für den Umesterungsprozeß[3]).

II. Außer der geschilderten allgemeinsten Veresterung von Säure und Alkohol gibt es noch Möglichkeiten, Estersynthesen auszuführen, die sich auf die Umwandlung von Säure und Alkohol in leicht zugängliche Derivate aufbauen. Diese Derivate sind einerseits Säuresalz, Säureanhydrid und Säurechlorid, andererseits Halogenalkyl und Alkoholat. Auf dieser Grundlage ergeben sich weitere Möglichkeiten, Ester darzustellen, in folgender Weise:

a) Einwirkung von Säuresalz auf Halogenalkyl,
z. B. $CH_3COOAg + JCH_3 = CH_3COOCH_3 + AgJ$;

b) Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol,
z. B. $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$;

c) Einwirkung von Säurechlorid auf Alkoholat,
z. B. $CH_3COCl + CH_3ONa = CH_3COOCH_3 + NaCl$;

d) Einwirkung von Säurechlorid auf Alkohol,
z. B. $CH_3COCl + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + HCl$.

---

[1]) P. Pfeiffer, A. *383*, 118 (1911). [2]) A. Hantzsch, B. *50*, 1422 (1917).
[3]) A. Grün, B. *54*, 292 (1921).

Von diesen vier Möglichkeiten wird vielfach Gebrauch gemacht, und zwar in den Fällen, in denen die Veresterung von Säure und Alkohol mit oder ohne wasserentziehende Mittel und Katalysator nicht oder nur schlecht zum Ziele führt. In solchen Fällen wird die Veresterung zwangsläufig durch eine der vier Möglichkeiten durchgeführt. Die einzelnen Bedingungen sind in weitesten Grenzen verschiebbar. Man kann durch Zusatz geeigneter indifferenter Lösungsmittel die Bedingungen gelinde gestalten, man kann durch unmittelbares Erhitzen der Komponenten unter Umständen im Einschlußrohr schwer durchführbare Veresterungen erzwingen. Die Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol läßt sich durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder wenn man ganz gelinde arbeiten will, mit Pyridin usw. mit oder ohne Verdünnungsmittel bei allen möglichen Temperaturen durchführen. Die Einwirkung von Säurechlorid auf Alkohol läßt sich bei Gegenwart von Alkali oder organischen Basen mit und ohne Verdünnungsmittel bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser erzielen. Diese Veresterungsmethodik hat in der sog. Schotten-Baumannschen Reaktion ihr weites Anwendungsgebiet gefunden.

Man wird unter den vier Möglichkeiten je nach dem vorliegenden Fall zu entscheiden haben. Auch hier sind in erster Linie die betreffenden Radikale, ob aromatisch oder aliphatisch, zu berücksichtigen. Je nachdem, ob im Vordergrund des Interesses die zu veresternde Säure oder der zu veresternde Alkohol steht, bezeichnet man die Reaktion als Alkylierung oder Acylierung. Im ersteren Fall handelt es sich meist um die Einführung von Methyl oder Äthyl, im anderen Fall um die Veresterung mit dem Radikal der Essigsäure, also um Acetylierung.

Da die Radikale von Methyl- und Äthylalkohol in Form des Dimethylsulfates und des Diäthylsulfates bequem zur Verfügung stehen, hat man in neuerer Zeit statt der Alkylhalogenide vielfach auch von diesen Sulfaten mit bestem Erfolge Gebrauch gemacht:

$$R \cdot COOMet + SO_2\begin{matrix}OR^1\\OR^1\end{matrix} = R \cdot COOR^1 + SO_2\begin{matrix}R^1\\OMet\end{matrix}$$

Schließlich lassen sich organische Säuren mit Diazomethan in ihre Methylester überführen:

$$R \cdot COOH + CH_2 : N_2 = R \cdot COOCH_3 + N_2.$$

In völlig entsprechender Weise lassen sich auch die anorganischen Säuren oder ihre Umwandlungsformen in Ester überführen (siehe Abschnitt S. 507).

Darstellungsmethoden.

I. Veresterung durch Einwirkung von Säure und Alkohol.

A. Ohne Zusatz.

Es gibt Fälle, in denen man bei der Gewinnung von Estern aus Alkohol und Säure auf einen Zusatz verzichten kann. Dabei handelt es sich vornehmlich um die Veresterung mit Methyl- oder Äthylalkohol. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ohne Katalysator groß genug, und es genügt ein Über-

schuß an Alkohol für einen präparativ günstigen Verlauf der Operation. Das Gleichgewicht wird bei Zusatz wasserbindender Mittel nicht wesentlich zugunsten der Esterbildung verschoben, ohne daß aber in solchen Fällen ein Zusatz von Mineralsäure unbedingt schädlich wäre. Es gibt aber auch Fälle, in denen die Veresterung nur unter Ausschluß von Mineralsäure gelingt (vgl. Beispiel 3).

1. Nach E. Erlenmeyer[1]) läßt sich Oxalsäure unmittelbar durch Erhitzen am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Methylalkohol zum Oxalsäuredimethylester verestern.

2. Nach E. Schatzky[2]) läßt sich auch der Oxalsäurediäthylester ohne Zusatzmittel präparativ gewinnen.

Darstellung von Oxalsäureäthylester aus Oxalsäure und Alkohol. 825 g getrocknete Oxalsäure werden mit der gleichen Menge 97%igem Äthylalkohol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Gemisch bis zum Steigen der Siedetemperatur auf 110° am absteigenden Kühler destilliert, und nach Zugabe einer dem Gewichte des Destillates entsprechenden Menge Alkohol zum Kolbenrückstand wiederum 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach beendeter Reaktion wird destilliert und zunächst der Alkohol und bei ca. 145—157° Ameisensäureäthylester abgetrieben. Bei 180—190° erhält man dann 750 g von Oxalsäurediäthylester, d. i. eine Ausbeute von 56%.

Zum gleichen Ziel gelangt man auch mit Zusatzsäure. In diesem Falle genügt bei beschleunigter Reaktion die Temperatur von 0°.

Darstellung von Oxalsäureäthylester aus Oxalsäure und Alkohol mit Hülfe von Chlorwasserstoff. Nach H. Erdmann[3]) leitet man in ein Gemisch von 200 g entwässerter Oxalsäure und 300 ccm absoluten Alkohol einen starken Strom Chlorwasserstoff ein, wobei die Mischung sich erhitzt. Man kühlt in Eiswasser auf 0° ab, setzt das Einleiten des Gases bei dieser Temperatur bis zur Sättigung fort und läßt über Nacht stehen. Dann gießt man das Reaktionsprodukt unter Umrühren in ein Gemisch von zerstoßenem Eis und fein gepulverter Krystallsoda mit der Vorsicht ein, daß die Masse stets kalt und alkalisch bleibt, wäscht den abgeschiedenen Ester mit wenig Wasser, trocknet ihn mit Chlorcalcium und rektifiziert. Sdp. 186°. Ausbeute 170 g.

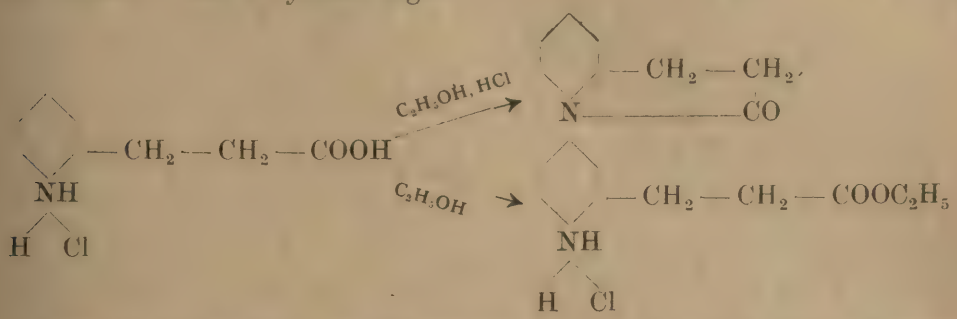
3. Bei der Darstellung von Brenztraubensäureäthylester ist die Anwendung eines Zusatzes von Schwefelsäure oder Salzsäure schädlich[4]). Nach L. Simon[5]) gewinnt man den Ester, indem man äquimolekulare Mengen beider Komponenten am Rückflußkühler erhitzt, und den gebildeten Ester durch Fraktionierung im Vacuum isoliert.

4. Besonders leicht verestern sich ohne Zusätze gewisse Aminosäuren, deren Carboxyl sich in einer aliphatischen Seitenkette befindet, bei denen schon eine Veresterung während des Umkrystallisierens ihrer halogenwasserstoffsauren Salze aus Methyl- oder Äthylalkohol (u. a. höheren Alkoholen) eintritt. So beobachtete H. Salkowski[6]), daß das Chlorhydrat der p-Amidophenylessigsäure beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in das Chlorhydrat ihres Äthylesters übergeht. Salkowski konnte die Reaktion noch auf einige andere Aminosäuren ähnlicher Art übertragen und durch Erhitzen der Säuren mit Alkohol am Rückfluß mit Ausbeuten bis zu 65% die entsprechenden Ester erhalten.

---

[1]) E. Erlenmeyer, J. 1874, S. 572. [2]) E. Schatzky, J. pr. *34*, 501 (1886).
[3]) H. Erdmann, Anleitung zur Darstellung org. Präparate, Stuttgart 1894. verl. von F. Enke.
[4]) C. Böttinger, B. *14*, 316 (1881); E. Fischer und A. Speier, B. *28*, 3256 (1895). [5]) L. Simon, Bl. [3], I, *13*, 474; J. 1895, *2*, 1112.
[6]) H. Salkowski, B. *28*, 1917 (1895); J. pr. [2], *68*, 347 (1903).

5. Schädlich ist die Gegenwart von Mineralsäuren bei der Veresterung des Chlorhydrates der Piperidyl-α-propionsäure, die beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol in das Lactim übergeht, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol in quantitativer Ausbeute den Äthylester ergibt.



Löffler und Kaim[1]) haben beobachtet, daß während der Isolierung von Piperidyl-α-Propionsäure-Chlorhydrat mit siedendem Alkohol eine Veresterung der Säure eintritt. Diese Beobachtung läßt sich zur präparativen Darstellung[2]) des Esters benutzen. Das Chlorhydrat wird mit der fünffachen Menge Alkohol drei Stunden am Rückflußkühler gekocht, worauf beim Abdunsten des Alkohols das Chlorhydrat des Esters in kleinen verfilzten Nädelchen auskrystallisiert, nach dem Umlösen aus Benzol Schm. 109°.

6. Veresterung ohne Zusatzmittel beobachtet man mitunter auch bei der Einwirkung von Eisessig oder Ameisensäure auf komplizierter zusammengesetzte Alkohole, also bei Acetylierungs- bzw. Formylierungsversuchen. So verwandelt[3]) sich Desoxycholsäure beim Kochen mit überschüssigem Eisessig in Acetyldesoxycholsäure, beim Kochen mit überschüssiger, 95%iger Ameisensäure in Diformyldesoxycholsäure.

So hat man beim Umkrystallisieren von komplizierteren Alkoholen aus den niederen Fettsäuren, sowie beim Umlösen von komplizierteren organischen Säuren aus Alkoholen damit zu rechnen, daß teilweise Veresterung eintreten kann, wodurch bei der meist größeren Löslichkeit des Esters Anteile des Materials in der Mutterlauge verbleiben können. In solchen Fällen muß man unter Umständen versuchen, aus einem indifferenten Lösungsmittel umzukrystallisieren.

7. Auch in der isocyclischen-aromatischen Reihe beobachtet man spontane Veresterung ohne Zusatzmittel: M. A. Rosanoff und W. L. Prager[4]) fanden, daß diorthosubstituierte Benzoësäuren beim längeren Erhitzen auf höhere Temperatur mit Äthylalkohol ohne weiteres esterifiziert werden.

Über die Veresterung von Oxysäuren ohne Zusatz vgl. S. 485.

B. Veresterung von Säure und Alkohol mit Zusatz.

a) Mit Salz- oder Schwefelsäure.

Als wesentliche Zusätze kommen anorganische Säuren und zwar Salz- und Schwefelsäure in Frage. Gelegentlich spielen auch schwächere Säuren

[1]) Löffler und Kaim, B. *42*, 97 (1909).
[2]) Heß, unveröffentlicht. [3]) Wieland, H. *110*, 151 (1920).
[4]) Rosanoff und Prager, Am. *30*, 1895 (1908), C. 1909, I, 648.

wie Phosphorsäure eine Rolle. Als wasserbindende Mittel sind außer den hygroskopischen anorganischen Säuren Kupfersulfat, Chlorcalcium u. a. benutzt worden.

Vom oben entwickelten Gesichtspunkt aus erfüllt der Zusatz meist zwei Aufgaben; als Katalysator und wasserbindendes Mittel. Die Menge an Zusatz ist daher größer zu nehmen, als der Rolle als Katalysator entspricht. Trotzdem warnen E. Fischer und A. Speier[1]) vor zu großer Menge Zusatzsäure, da sonst unter Umständen das Gegenteil vom Gewünschten erreicht wird.

Als ein sehr beliebtes Veresterungsmittel gilt die Behandlung des Gemisches aus Säure und Alkohol mit Salzsäuregas. Es ist dies vielleicht die universellste, am häufigsten angewendete Veresterungsmethode. Hier empfehlen E. Fischer und A. Speier einen 1—5%igen Zusatz (bezogen auf Alkohol) an Salzsäuregas; oft sättigt man die Mischung mit Salzsäuregas und läßt bei Zimmertemperatur oder bei 0° längere Zeit stehen, oft leitet man unter Erwärmen bis zum Sieden das Salzsäuregas während der ganzen Veresterungsdauer ein. In vielen Fällen wird aber der Salzsäurezusatz übertrieben sein, und man kommt mit geringeren Mengen als angegeben aus. Die Menge des Zusatzes ist von Fall zu Fall zu erproben. Bei der Wahl der Zusatzmenge ist auch oft die Löslichkeit der zu veresternden Komponenten zu berücksichtigen. So kann z. B. bei stickstoffhaltigen Säuren eine in Form ihres Chlorhydrates schwerlösliche Säure bei Gegenwart von viel Salzsäure noch schwerer löslich oder unlöslich werden, und dadurch die Veresterung mißlingen, während sie sich bei geringer Salzsäurekonzentration glatt durchführen läßt. Um die Ester zu isolieren wird in der Regel der Alkohol je nach der angewandten Menge zur Hälfte oder zu dreiviertel abdestilliert, eventuell im Kohlensäurestrom oder im Vakuum, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgezogen (vgl. auch die Abänderungen unter b des folgenden Abschnittes). Mit Hilfe dieser Methode wird man in den meisten Fällen zum Ziele kommen können.

Benutzt man konzentrierte Schwefelsäure als Zusatzsäure, so kann man bei flüchtigen Estern bequem den gebildeten Ester während der Veresterungsreaktion abdestillieren, und auch dadurch, wie oben ausgeführt, die Reaktion weiter günstig gestalten.

1. Essigester: Eine Mischung von gleichen Raumteilen Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure wird im Ölbad auf 140° erhitzt und bei dieser Temperatur ein Gemisch von gleichen Raumteilen Alkohol und Eisessig in dem Maße zufließen gelassen, wie der gebildete Essigester abdestilliert. Ausbeute 80—90% der Theorie. Eine ausführliche Beschreibung der Reaktion findet sich in Gattermanns: Praxis des organischen Chemikers, 12. Auflage, S. 149.

2. Palmitinsäureäthylester[2]**):** Darstellung durch zweistündiges Kochen von Palmitinsäure mit etwas mehr als der berechtigten Menge Äthylalkohol, dem in 3%iger Konzentration Salzsäuregas zugesetzt ist. Nach der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert, und der Ester durch Destillation im Vakuum gereinigt. Sdp. 184,5—185,5°, 10 mm. Schm. 24°. Ausbeute 76% der Theorie. Wird mit einem großem Überschuß an Salzsäuregas gearbeitet, wird z. B. die Reaktionslösung mit Salzsäuregas gesättigt, so ist die Ausbeute „ganz erheblich" schlechter.

Um bei ungesättigten Säuren die Anlage von Salzsäure an die Doppelbindung zu vermeiden, genügt oft Behandeln des Esterifizierungsgemisches in der Kälte mit Salzsäuregas oder man verestert mit Schwefelsäure.

[1]) E. Fischer und Speier, l. c. [2]) S. Holzmann, Ar. *236*, 440 (1898).

3. Linolsäureäthylester[1]: $C_{17}H_{27}$ . . . CH = CH . . CH = CH . . $COOC_2H_5$. Gleiche Volumina Linolsäure und Alkohol werden unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem wiederholten Waschen der Reaktionslösung mit Wasser und verdünntem Alkohol erhält man den Ester von Sdp. 270—275° bei 180 mm.

4. Crotonsäureäthylester[2]: 5 g Crotonsäure werden mit 15 g absolutem Äthylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht. Man erhält nach dem Aufarbeiten in üblicher Weise 3,6 g Ester = 54,3% der Theorie.

5. Ebenso ist zu verfahren, wenn durch die Zusatzsäure die zu veresternde Säure oder der Alkohol Veränderung erleiden kann. So verwandelt 1%ige alkoholische Salzsäure Jodpropionsäure[3] in Chlorpropionsäureäthylester, während mit konzentrierter Schwefelsäure als Zusatzsäure einheitlich der Jodpropionsäureester entsteht.

Die Erhitzungsdauer ist entsprechend den obigen Ausführungen von Fall zu Fall verschieden. Während oft 4—7stündiges Erhitzen bei Siedetemperatur des Veresterungsgemisches genügt, um die Veresterung zu vollenden, sind bisweilen auch höhere Temperaturen notwendig.

6. Schleimsäuredimethylester[4]: 5 g Schleimsäure werden 24 Stunden lang mit 25 g trocknem Methylalkohol und 0,75 g Salzsäuregas im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Ausbeute 90,8%.

7. Bei der Veresterung von Oxysäuren muß man besondere Sorgfalt bei der Aufarbeitung walten lassen, denn die Oxysäuren verseifen[5] sich leicht partiell bei der Berührung mit Wasser. R. Anschütz und A. Pictet[6] beschreiben daher für die Darstellung von Weinsäure- und Traubensäureester ein besonderes Aufarbeitungsverfahren, bei dem die Berührung mit Wasser vermieden bleibt. E. Fischer und A. Speier[7] haben die Vermeidung der Berührung mit Wasser bei der Aufarbeitung noch in anderer Weise erreicht, als Anschütz und Pictet angeben.

Nach Schreiner[8] erhält man Methylester und Äthylester der Milchsäure durch Erhitzen mit den absoluten Alkoholen im Einschlußrohr auf 160° in guter Ausbeute. Die höheren Oxysäuren verestert man zweckmäßig durch Alkohol und Salzsäure. Auch mehrwertige Oxysäuren, wie Glycerinsäure, verestern sich durch Erhitzen mit absolutem Alkohol, z. B. auf 180 bis 190°.

8. Mehrbasische Säuren lassen sich also, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, ebenso bequem in die neutralen Ester umwandeln, wie die einbasischen. Zu den sauren Estern kann man in den meisten Fällen nicht etwa durch partielle Veresterung der zweibasischen Säuren gelangen, sondern muß einen Umweg einschlagen (vgl. Abschnitt II,2 und Kap. Verseifen unter B, b).

---

[1]) A. Reformatzky, J. pr. *41* [2], 1890.

[2]) Fischer und Speier, B. *28*, 3254 (1898).

[3]) Fittig und Wolff, Ann. *216*, 128 (1882); Otto, B. *21*, 97 (1881); Flürscheim, J. pr. [2], *68*, 345 (1903). [4]) Fischer und Speier, l. c.

[5]) Über den beschleunigenden Einfluß von Hydroxyl- und Alkoxylgruppen auf die Verseifungsgeschwindigkeit vgl. Findlay, Hickmans, Soc. *95*, 1009 (1909). Über die Verseifungsgeschwindigkeit acylierter Oxysäuren vgl. Rath, A. *358*, 98 (1908). Vgl. auch über die Esterifikationsgeschwindigkeit der Oxysäuren, Petersen, Ph. Ch. *16*, 402 (1895); Gyr, B. *41*, 4315 (1908).

[6]) R. Anschütz und A. Pictet, B. *13*, 1176 (1880). [7]) l. c., S. 3256.

[8]) Schreiner, A. *197*, 12 (1879); vgl. auch Frankland, Mc. Gregor, Soc. *63*, 511, 512, 514 (1893).

9. Mehrwertige Alkohole lassen sich prinzipiell auch mit Säure mit oder ohne Zusatz von Hilfssäure verestern. Doch verläuft, wenn man z. B. für die Entfernung des sich bildenden Wassers nicht sorgt, die Reaktion uneinheitlich, wie vorauszusehen ist, da die in den mehrwertigen Alkoholen vorkommenden verschiedenen OH-Gruppen sich verschieden leicht verestern. So entsteht bei längerem Kochen von Eisessig und Glycerin[1]) nebeneinander Monoacetin, Diacetin und Triacetin. Man nimmt das Reaktionsprodukt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser auf und schüttelt wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. Diese Fraktionen nimmt man mit Benzol auf und wäscht mehrfach mit Wasser: Triacetin findet sich im Benzol, Diacetin in den Waschwässern der Benzollösung, Monoacetin in den mit Äther ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeiten. Viel einheitlicher kann man die Gewinnung dieser und analoger Körper gestalten, wenn man von den Umwandlungsprodukten der Alkohole bzw. der Säuren ausgeht. Dies ist unter II, 1—4 beschrieben.

10. Auch gelingt die einheitlichere Darstellung der Triester, wenn man das bei der Reaktion sich bildende Wasser fortschafft. Scheiz[2]) stellt Tributyrin dar durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Buttersäure im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten trockner Luft zur Entfernung des gebildeten Wassers.

Besonders leicht lassen sich die aliphatischen Aminosäuren mit alkoholischer Salzsäure verestern.

Darstellung von Glykokoläthylester. Der Äthylester des Glycins wird nach Curtius[3]) erhalten, wenn man fein gepulvertes, salzsaures Glykokoll in Alkohol suspendiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen starken Strom trockenen Salzsäuregases einleitet. Nach dem Abdunsten des Alkohols und der Salzsäure bleibt das salzsaure Salz des Esters krystallin zurück. Nach Aufnahme[4]) mit Wasser, Überschichten mit Äther, läßt sich der freie Ester unter Eiskühlung mit 33%iger Natronlauge abscheiden. Vor dem Ausschütteln füllt man soviel trockene Pottasche zu, daß die wässerige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand noch 2—3mal mit wenig Äther durchgeschüttelt, und die vereinigte ätherische Lösung nach dem Filtrieren zuerst etwa 10 Minuten mit trockener Pottasche und dann mit etwas Calcium- oder Bariumoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Das scharfe Trocknen ist notwendig, wenn man den Ester wasserfrei erhalten will. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Sdp. 43—44 bei 11 mm.

Carbonsäuren des Pyrrolidins und des Piperidins lassen sich leicht mit Salzsäure-Alkohol verestern[5]).

Aromatische Säuren lassen sich in der weitaus größten Zahl durch Zusatzsäuren verestern. Auch hier sind die Gesichtspunkte, ob Salzsäure oder Schwefelsäure durch ähnliche Momente bestimmt, wie sie sich an den Beispielen der aliphatischen Reihe ergeben.

11. Benzoesäureäthylester[6]): 50 g Benzoesäure, 100 g absoluter Alkohol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure werden 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach der Reaktion destilliert man die Hälfte des Alkohols auf dem Wasserbade ab, verdünnt mit dem annähernd zweifachen Volumen Wasser, neutralisiert mit festem gepulvertem

[1]) Geitel, J. pr. [2], *55*, 418 (1897). [2]) Scheiz, R. *18*, 189.
[3]) Th. Curtius, B. *16*, 754; J. pr. [2] *37*, 150 (1888).
[4]) E. Fischer, B. *34*, 436 (1901).
[5]) Heß und Leibbrandt, B. *50*, 388 (1917).
[6]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 8. Auflage. Seite 9.

Natriumcarbonat, und nimmt das sich abscheidende Öl mit Äther auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche wird destilliert. Ausbeute 55 g, d. i. nahezu 90% der Theorie.

12. Terephtalsäureäthylester[1]: 3 g Terephtalsäure, 18 g absoluter Äthylalkohol und 0,54 g Salzsäure-Gas werden 50 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Ausbeute 3 g an neutralem Ester, d. i. 74,7% der Theorie.

13. Salicylsäuremethylester[1]: 10 g Salicylsäure werden in 100 g absoluten Methylalkohol mit 5 g Salzsäure 4 Stunden gekocht. Ausbeute 6 g, d. i. 54,5% der Theorie.

Anthranilsäure[2]) läßt sich leicht mit alkoholischer Salzsäure verestern; auch durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure, am besten aber nach der Methode von Malaguti, v. Pechmann bzw. Hans Meyer (s. S. 488 u. 489).

14. p-Amino-m-oxy-benzoesäuremethylester („Orthoform")[3]). Die Säure wird mit $^1/_3$ ihres Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure und der zehnfachen Menge Methylalkohol ca. 4 Stunden am Rückfluß gekocht, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser eingetragen. Auf Zusatz von Natriumbicarbonat fällt der Ester aus, den man zweckmäßig durch Extraktion mit Äther isoliert und aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert. Schm. 120—121°.

15. α-Picolinsäureäthylester[4]): 20 g Picolinsäure werden mit einer Mischung von je 40 g absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die erkaltete und mit Eis gekühlte Lösung langsam in dünnem Strahle in das dreifache Volumen zerstoßenen Eises eingetragen ist, wird mit Soda alkalisch gemacht, und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen der durch Pottasche getrockneten Ätherlösung hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches bei 240—241° konstant siedet. Ausbeute 22 g, d. i. 90% der Theorie.

Die Veresterungsgeschwindigkeit von aromatischen Carbonsäuren hängt von den übrigen Substituenten des Kerns ab. Einen besonderen Widerstand setzen solche Komponenten der Veresterung entgegen, die in Ortho-Stellung zum Carboxyl stehen. Früher hielt man gewisse derartige Säuren für unveresterbar, und bekanntlich hat sich hieran V. Meyers[5]) Vorstellung von der sterischen Hinderung geknüpft. Es hat sich aber später herausgestellt, daß sich diese aromatischen Säuren gar wohl verestern lassen, und daß man vielfach[6]) nur die Bedingungen zu verschärfen brauchte. Mitunter konnte man aber auch unter denselben gelinden Bedingungen (vgl. S. 488, 489) arbeiten, wie in andersartigen Fällen. Über die falschen Voraussetzungen des V. Meyerschen Esterifizierungsgesetzes siehe A. Michael und K. I. Oechslin. B. *42*, 310, 317 (1909).

16. Picolinsäuremethylester[7]) erhält man beim Durchleiten von Salzsäure durch eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 1 Teil Picolinsäure in 20 Teilen Methylalkohol. Das anfänglich sich ausscheidende Chlorhydrat der Säure löst sich nach längerem Erhitzen im Salzsäurestrom wieder auf. Nach etwa zweistündigem Erhitzen dampft man ab, übersättigt den Rückstand mit Sodalösung und nimmt den Ester mit Äther auf.

Ebenso wurden von Engler die Picolinsäure-Äthylester, -Propylester, -Isobutylester, -Amylester dargestellt; ferner entsprechende Nicotinsäureester und Chinolinsäureester. Die Salzsäuremethode ist der Schwefelsäuremethode überlegen, da die Neutralisation der großen Massen Schwefelsäure zumal bei größeren Portionen sehr lästig ist.

[1]) Fischer und Speier, l. c. [2]) Walbaum, J. pr. [2], *59*, 352 (1899).
[3]) A. Einhorn, A. *311*, 43 (1900), siehe dort auch die Darstellung weiterer Ester; D. R. P. *97*, 335; Frdl. *5*, 819 (1901). [4]) Camps, Ar. *240*, 346 (1902).
[5]) Literatur siehe Lehrbuch Meyer-Jacobson, *2*, 543.
[6]) Graebe, A. *238*, 327 (1887); V. Meyer, B. *28*, 182 (1895); Graebe, B. *33*, 2022 (1900); Marckes und Mc. Kenzie, B. *34*, 486 (1901); Hans Meyer, M. *25*, 1210 (1904); Rosanoff und Prager, Am. Soc. *30*, 1895 (1900); Z. phys. *66*, 275, 292 (1909); Prager. Am. Soc. *30*, 1908 (1909); Michael, B. *42*, 310 (1909); Montagne, Chem. Weekblad *6*, 272 (1909). [7]) C. Engler, B. *27*, 1785 (1894).

17. 3. 6. Dichlorphtalsäuremonoäthylester[1]**:** Die Dichlorphtalsäure wird mit 10 Teilen Alkohol übergossen und unter Eiskühlung die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12stündigem Stehen ist die Säure fast quantitativ in den sauren Ester verwandelt.

In mehreren Fällen ist die Esterifizierung von Säuren mit Alkohol und Schwefelsäure so ausgeführt worden, daß zunächst die zu veresternde Säure mit Schwefelsäure vermischt wurde, und in die Lösung der Alkohol eingetragen wurde. Malaguti[2]) hat auf diese Weise die Schleimsäure verestert.

18. Cumalinsäuremethylester[3]**:** Ein Teil fein gepulverte und gesiebte Rohsäure wird mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, worauf in einer Viertelstunde Auflösung erfolgt. Dann fügt man unter Umschütteln einen Teil Methylalkohol hinzu und erwärmt eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser vermischt und durch ein Faltenfilter gegossen, wodurch Verunreinigungen beseitigt werden. Das Filtrat wird ausgiebig mit Äther extrahiert, die Ätherlösung stark eingeengt, und der Rückstand in einer offenen Schale zur Krystallisation gebracht. Die Ausbeute an Rohester beträgt 75—85%. Zur Reinigung wird im Vakuum destilliert.

H. Meyer[4]) hat diese Methode weiter ausgestaltet, und ihren weiteren Anwendungsbereich an einigen Beispielen erprobt. Bei der oft unter Erwärmung erreichten Lösung von Säure und konzentrierter Schwefelsäure wird in den meisten Fällen eine Anhydridbildung von anorganischer Säure mit Schwefelsäure anzunehmen sein, denn man kann beobachten, daß besonders in den Fällen, in denen die Auflösung durch Erwärmen erreicht werden mußte, oder in denen die Lösung längere Zeit stehen geblieben ist, die organische Säure nicht mehr zur Abscheidung gebracht werden kann:

$$R \cdot COOH + OH \cdot SO_2 \cdot OH = R \cdot CO \cdot O \cdot SO_2OH.$$

Diese Anhydride reagieren beim nachfolgenden Zusammengießen mit Alkohol meist glatt und schnell unter Esterbildung:

$$R \cdot CO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5OH = R \cdot COOC_2H_5 + OH \cdot SO_2 \cdot OH.$$

Im Gegensatz zu der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator im oben erörterten Sinne tritt also in dem vorliegenden Verfahren die Schwefelsäure stöchiometrisch in die Reaktion ein. Man hat demgegenüber aber den Vorteil, daß nach dem Zusatz des Alkohols die Veresterung unmittelbar beendet ist. Außerdem ist nach H. Meyer diese Methode dann besonders zu empfehlen, wenn die zu veresternde Säure in Alkohol schwer löslich ist, und dementsprechend ihre Veresterung nach den vorbeschriebenen Verfahren nur sehr langsam und unvollkommen erfolgt. Die in den meisten Fällen durchführbare Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ergibt dann mit Alkohol eine schnelle und oft glatte Veresterung. Die Methode erfährt naturgemäß ihre Beschränkung in Fällen der Empfindlichkeit der Komponenten konzentrierter Schwefelsäure gegenüber. Nach H. Meyer ist sie besonders für die Veresterung isocyclischer und heterocyclischer aromatischer Carbonsäuren zu empfehlen. Doch ist dieses Verfahren bis jetzt nicht sehr oft benutzt worden und scheint überschätzt worden zu sein. Die Versuche werden folgendermaßen[5]) ausgeführt:

---

[1]) Graebe, B. *33*, 2022 (1900). [2]) Malaguti, A. ch. [2] *63*, 86 (1936).
[3]) H. v. Pechmann, A. *264*, 279 (1891). [4]) H. Meyer, M. *24*, 840 (1903).
[5]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsvermittlung organ. Verbindungen. 3. Aufl. *608*. Berlin, J. Springer, 1916.

Die feingepulverte, aber nicht besonders sorgfältig getrocknete Substanz wird mit dem 5—10fachen Gewicht reiner konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung erwärmt und beobachtet, ob die Flüssigkeit nach dem Wiedererkalten klar bleibt. Im entgegenstehenden Fall wird wieder über freier Flamme erwärmt, bis sich nach nochmaligem Erkalten nichts mehr ausscheidet. Nunmehr wird die der organischen Säure äquivalente Menge, z. B. Methylalkohol oder ein kleiner Überschuß davon ohne besondere Vorsicht zugegossen, die auftretende energische Reaktion durch Schütteln oder Rühren mit einem Glasstab unterstützt und wieder erkalten gelassen. Die schwefelsaure Lösung wird nunmehr auf gepulverte krystallisierte Soda gegossen, wobei ohne die geringste Wärmeentwicklung Neutralisation erfolgt. Der entstandene Ester wird mit Äther oder Chloroform aufgenommen, welche Lösungsmittel man bereits der Krystallsoda zugesetzt hat. Man kann auch den Alkohol, statt ihn direkt in die Acylschwefelsäurelösung zu gießen, vorerst in ein wenig Schwefelsäure eintragen und die erkaltete Lösung zusetzen. In diesem Fall muß man zur Vollendung der Reaktion einige Zeit erwärmen oder in der Kälte stehen lassen. Man kann übrigens sogar die Lösung des Esters in der konzentrierten Schwefelsäure, falls keine salzbildende Substanz vorliegt, direkt mit Chloroform ausschütteln. Das Chloroform pflegt sich dann im Scheidetrichter unterhalb der Schwefelsäure zu sammeln, doch wurde auch der umgekehrte Fall beobachtet.

19. Mellithsäurehexamethylester[1]: 2 g Säure werden in 30 ccm Schwefelsäure gelöst und mit 12 ccm Methylalkohol 1 Stunde lang auf 120—125° erhitzt. Ausbeute 1,4 g neutraler Ester.

20. Anthranilsäuremethylester[2]: 13,7 g technisch gepulverte Anthranilsäure werden in die vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Rührung eingetragen. Die Anthranilsäure löst sich rasch unter Erwärmung auf. Ist die Lösung vollkommen, so läßt man in diese 3,5 g Methylalkohol, den man auch vorher in konzentrierter Schwefelsäure gelöst haben kann, einlaufen, verrührt und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade. Die Esterifizierung geht sehr rasch vor sich und ist beendet, wenn in einer Probe keine freie Anthranilsäure mehr nachweisbar ist. Dann gießt man entweder auf die berechnete Menge Krystallsoda oder auf Eis. Im letzteren Fall neutralisiert man nachträglich mit Soda, verdünnt mit Wasser um das Auskrystallisieren von Natriumsulfat zu verhindern, zieht den ausgefallenen Ester ab und reinigt ihn in bekannter Weise. Ausbeute ca. 92% der Theorie.

Auch läßt sich direkt das in Äther fast unlösliche Sulfat des Anthranilsäuremethylesters durch Zusatz von Äther zum Reaktionsgemisch ausfällen[3].

b) Mit anderen Zusätzen.

Neben den Zusatzsäuren, Salzsäure oder Schwefelsäure, sind als Zusatzmittel bei der Veresterung im Laufe der Zeit auch noch andere in Vorschlag gebracht worden. Es ist zu betonen, daß die abgeänderten Zusätze bisher noch keine prinzipiellen Vorteile den alten klassischen Methoden gegenüber gebracht haben, die Vorschläge seien aber hier angeführt, da sie gelegentlich von Nutzen sein können. Zunächst sei auf ein Beispiel aufmerksam gemacht, das sich des kombinierten Zusatzes von Salz- und Schwefelsäure bedient. M. Fortner[4]) findet, daß sich die Ausbeute bei der Veresterung von 5-Nitrokresotinsäure mit Alkohol und Salzsäure wesentlich verbessert, wenn bis ca. 20% konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wird. Ob aber die Ausbeute mit konzentrierter Schwefelsäure allein nicht ebenso gut wäre, ist nicht angegeben.

1. Nitro-o-Kresotinsäureäthylester wurde von Einhorn[5]) in guter Ausbeute erhalten, als die Nitro-o-Kresotinsäure mit Äthylalkohol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Einleiten von Salzsäure behandelt wurde.

[1]) H. Meyer, M. *25*, 1209 (1904). [2]) H. Meyer, M. *25*, 1202 (1904).

[3]) J. Houben, Privatmitteilung nach H. Walbaum, J. pr. *59*, 350 (1899); A. Hesse u. Zeitschel, B. *34*, 297 (1901). — S. a. Schimmel & Co., Berichte *1901*. I, 43; *1903*, I, 65. [4]) Fortner, M. *22*, 940 (1901).

[5]) Einhorn, A. *311*, *48* (1900); D. R. P. 69114 (1894).

Ferner sind die systematischen Versuche zu erwähnen, über die A. Bogojawlenski und I. Narbutt[1]) berichten. Als wasserbindende Mittel werden wasserfreie Sulfate der Schwermetalle benutzt, wie Eisensulfat, Nickelsulfat, Zinksulfat, Kobaltsulfat, Mangansulfat und Kaliumpyrosulfat. Entsprechend ihrer Bestimmung werden die Salze in stöchiometrischen Mengen, und zwar etwas im Überschuß, zugesetzt. Die Neutralsalze wirken anscheinend auch katalytisch, indem sich während der Veresterung etwas freie Schwefelsäure bildet, oder aber, wie die Autoren vermuten, indem von der Bereitung der wasserfreien Salze durch Glühen geringe Mengen Schwefelsäureanhydrid dem Zusatz anhaftet. Bei Benutzung von Kaliumpyrosulfat entsteht durch Wasser saures Kaliumsulfat[2]), das katalytisch wirkt. Die katalytische Wirkung wird durch Zusatz geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure unterstützt. Am günstigsten wirken Kupfersulfat mit einem geringen Zusatz konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpyrosulfat. Im allgemeinen wurden durch diese Zusätze von den Autoren Ausbeuten erzielt, die denen mit Salzsäure oder Schwefelsäure mehr oder weniger nahekommen. Die Methodik ist vielleicht in den Fällen anzuwenden, in denen die zu veresternden Komponenten säureempfindlich sind. Sie scheint sich aber bisher noch nicht eingebürgert zu haben.

2. Bernsteinsäurediäthylester: 100 g Bernsteinsäure in 250 ccm Methylalkohol ergeben mit 65 g wasserfreiem Kupfersulfat bei fünfstündigem Kochen 118 g an neutralen Ester, d. i. 80% der Theorie. Besonders einfach gestaltet sich die Aufarbeitung, da man den Ester dabei nicht mit Wasser in Berührung zu bringen braucht.

Clemmensen und Heitman[3]) empfehlen die Methode, mit Kupfersulfat zu verestern, in Fällen, in denen die zu veresternden Säuren, wie α-Oxyfettsäureester, wasserempfindlich sind. Sie heben hervor, daß Schwierigkeiten auch bei dieser Methode erst behoben waren, als sie Kupfersulfat benutzten, das bei niedriger Temperatur entwässert worden war, so daß dabei keine Zersetzung unter SO_3-Bildung eintreten konnte.

Milchsäureäthylester: Ausbeute 70 g aus 100 g Säure.

α-Oxybuttersäureäthylester: Ausbeute 25 g aus 100 g Säure.

Oxyisovaleriansäureäthylester: Ausbeute 100 g aus 100 g Säure.

Nach einer Patentschrift von F. Krafft und A. Roos[4]) kann man auch Ester aus Alkohol und Säure bei Gegenwart einer aromatischen Sulfosäure darstellen. Die Sulfosäure spielt anscheinend dabei eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Alkohol vereinigt, und dieser Sulfosäureester sich darauf mit der Säure zum Carbonsäureester umsetzt, während die Sulfosäure regeneriert wird. Danach kommt der Sulfosäure auch der Charakter eines Katalysators zu. Krafft und Roos setzen die Sulfosäure — es kommen außer Sulfonsäure noch andere Sulfosäuren: Benzoldisulfosäure, Toluolsulfosäure[5]), Naphtalinsulfosäure u. a. in Frage — in recht beträchtlichen Mengen zu, etwa in gleichem Gewicht wie die Carbon-

[1]) Bogojawlenski und I. Narbutt, B. *38*, 3344 (1905).

[2]) Veresterung mit Kaliumbisulfat vgl. D. R. P. 23775 (1882).

[3]) Clemmensen und Heitman, Am. *42*, 319 (1909).

[4]) Krafft u. Roos, vgl. B. *26*, 2826 (1893); D. R. P. 76574 (1893); Frdl. *4*, 17 (1899); vgl. auch die Beispiele bei A. Reychler, B. B. *21*, 428 (1907) I. 1908 I. 1042; Twitschels, Am. *29*, 566 (1907).

[5]) Vgl. auch H. Wuyts und R. Bailleux, Bull. Acad. roy. Belgique Classe des sciences *29*, 55 (1920); C. 1920, I, 818.

säure, so daß man vermuten muß, daß die Sulfosäure auch noch als wasserbindendes Mittel reagiert, was um so eher möglich ist, als die meisten Sulfosäuren Krystallwasser aufnehmen.

3. Buttersäureäthylester: entsteht, wenn man eine Mischung von Buttersäure und Äthylalkohol zu β-Naphtalinsulfosäure bei etwa 126—130° zufließen läßt.

Das Krafft-Roossche Veresterungsverfahren ist vielleicht bei aromatischen Carbonsäuren da zu empfehlen, wo konzentrierte Schwefelsäure sulfurierende Wirkung ausübt.

Neben Salzsäure und Schwefelsäure findet wohl einmal auch die Veresterung mit Salpetersäure als Zusatz statt. Wegen ihrer oxydierenden und nitrierenden Wirkung tritt diese Säure sonst als Zusatzsäure aber ganz in den Hintergrund. R. Wolffenstein[1]) verestert Glutarsäure durch kurzes Erwärmen einer alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure.

Außerdem erwähnt z. B. das D. R. P. 80711 (1893) die Esterifizierungsmöglichkeit von Terpenalkoholen auch bei Gegenwart von Salpetersäure als Zusatzsäure.

Gelegentlich des Hinweises, daß Veresterung auch bei Gegenwart schwacher Säuren, z. B. Phosphorsäure[2]) u. a. stattfinden kann, sei hervorgehoben, daß die einfachen Fettsäureester nach den Beobachtungen von F. Bodroux[3]) sich auch bei Gegenwart der wässerigen Mineralsäuren bilden, und zwar unter Umständen in nicht unbedeutenden Ausbeuten. Wird ein Gemisch von Essigsäure, Alkohol und verdünnter Hilfssäure unter Zuhilfenahme eines langen Fraktionieraufsatzes in der Weise destilliert, daß in 1 Minute 25 Tropfen übergehen, so erzielt man folgende Ausbeute an Äthylacetat:

50 ccm einer 10%igen H_2SO_4-Lösung + 50 ccm Eisessig + 70 ccm Alkohol: 92,1% Ausbeute.
50 ccm einer 3,5%igen HCl-Lösung + 50 ccm Eisessig + 70 ccm Alkohol: 88,9% Ausbeute.
50 ccm einer ca. 5%igen HNO_3-Lösung + 50 ccm Eisessig + 70 ccm Alkohol: 86,1% Ausbeute.
50 ccm einer ca. 10%igen H_3PO_4-Lösung + do. + do.: 63,3% Ausbeute.
50 ccm einer 5%igen HIO_3-Lösung + do. + do.: 68,2% Ausbeute.
50 ccm einer 5%igen Pikrinsäure-Lösung + do. + do.: 72,9% Ausbeute.
50 ccm einer 5%igen Oxalsäurelösung + do. + do.: 46,2% Ausbeute.

Piloty[4]) hat zudem die Beobachtung gemacht, daß gewisse Pyrrolderivate der Propionsäure, die Phonopyrrolcarbonsäuren, sich bei Gegenwart von Pikrinsäure in der Siedehitze glatt verestern lassen.

Veresterung unter Zusatz von Enzymen als Katalysatoren.

Außer den bisher angeführten Katalysatoren, organischer oder anorganischer Art besitzen auch organische Fermente die Fähigkeit, die Bildung von

[1]) R. Wolffenstein, B. *25*, 2780 (1892).
[2]) Vgl. auch H. Goldschmidt, Z. ph. C. *70*, 627 (1910); *81*, 30 (1913); *94*, 233 (1920).
[3]) F. Bodroux, C. r. *156*, 1079 (1913); C. *1913*, I, 2023; C. r. *157*, 938 (1913); C. *1914*, I, 125; C. r. *157*, 1428 (1913); C. *1914*, I, 340.
[4]) Piloty, B. *46*, 1005 (1913).

Estern aus Alkohol und Säure zu beschleunigen (Esterasen). So wurde beobachtet, daß die Lipase neben ihrer esterspaltenden Wirkung (vgl. Kap. Verseifung, S. 530) auch Ester aus Alkohol und Säure aufzubauen vermag, wie dies entsprechend ihrem Charakter als Reaktionsbeschleuniger der reversiblen Estersynthese zu erwarten ist. So wurde die Bildung von Buttersäureäthylester[1]), Buttersäureamylester[2]), Stearinsäureamylester, Ölsäuremethylester, Triolein[3]) u. a. beobachtet. Während aber diese biochemische Bildungsweise wohl kaum von direktem methodischen Interesse sein dürfte, ist in neuerer Zeit eine Esterase bekannt geworden, deren synthetische Wirksamkeit für präparative Zwecke Bedeutung gewonnen hat. Willstätter und Stoll[4]) haben in der Chlorophyllase ein Enzym entdeckt, das Chorophyllid in ätherischer Lösung z. B. mit Phytol bei Gegenwart von das Enzym enthaltendem Blattmehl zu Chlorophyll verestert:

$$[C_{32}H_{30}ON_4Mg](COOCH_3)(COOH) + C_{20}H_{39}OH = [C_{32}H_{30}ON_4Mg](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) + H_2O.$$

Experimentelle Ausführungen siehe Original[5]).

II. Veresterung mit Hilfe von Umwandlungsformen.

a) Veresterung durch Einwirkung von Säuresalz auf Halogenalkyl.

Die Veresterung unter Benutzung von Säuresalz und Halogenalkyl wird in den Fällen herangezogen, in denen die direkte Veresterung nicht zum Ziele führt. Nachdem es sich herausgestellt hat, daß viele der früher auf direktem Wege als unveresterbar geltenden Säuren nach den oben beschriebenen Methoden veresterbar sind, wird die Methode nur in beschränkten besonderen Ausnahmefällen anzuwenden notwendig sein. Besonders zu empfehlen ist die Methode für Säuren, deren COOH-Gruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet und dadurch schwer veresterbar ist, ferner für die Veresterung komplizierter Säuren und Alkohole, ferner in Fällen der Empfindlichkeit der Komponenten gegen Säuren, sowie zur Darstellung von Estern heterocyclischer Carbonsäuren, die sich oft nur schlecht direkt verestern lassen. Auch zur Bildung neutraler Ester mehrbasischer Säuren hat man sich mit Erfolg des Weges über das neutrale Salz bedient. Zu vermeiden bleibt die Methode bei solchen Körpern, die neben der Carboxylgruppe noch andere mit Halogenalkyl reagierbare Gruppen besitzen, also z. B. bei Aminosäuren[6]) und Oxysäuren oder bei Säuren in denen leicht Kernalkylierung eintritt[7]). Als Halogenalkyl wird meist Jodalkyl benutzt, es reagiert oft in Fällen, in denen das Chlorid versagt. Als Säuresalz verwendet man das Silbersalz.

---

[1]) Castle und Loewenhardt, Am. *24*, 491 (1900).
[2]) Bodenstein und Dietz, Z. El. *12*, 605 (1906); Dietz, H. *52*, 279 (1907).
[3]) Pottevin, C. r. *136*, 1152 (1903); C. r. *138*, 378 (1904).
[4]) Willstätter und Stoll, A. *380*, 148 (1911).
[5]) Willstätter und Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 190, Berlin 1913, Verlag J. Springer.
[6]) Vgl. H. Meyer, B. *36*, 616 (1903).
[7]) I. Herzig und F. Wenzel, M. *22*, 216 (1901).

Als Verdünnungsmittel stehen Benzol[1]), Ligroin[2]), Chloroform[3]), Äther[4]), Aceton[5]), auch Acetonitril[6]), nicht aber die Alkohole[7]) zur Verfügung. Natürlich werden neben dem Silbersalz auch andere Salze, die Salze der Alkalien, alkalischen Erden usw. gegebenenfalls verwendet. Man arbeitet zweckmäßig bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit. Oft vollzieht sich die Reaktion unmittelbar nach dem Zusammenbringen der Komponenten, und dann wohl auch sehr stürmisch, so daß gekühlt werden muß. Träge Umsetzungen werden durch Erhitzen mit und ohne Verdünnungsmittel, mitunter im Bombenrohr beschleunigt.

1. Phloroglucincarbonsäuremethylester[8]): 19 g trocknes Phloroglucincarbonsaures Silber werden mit der dreifachen Menge Jodmethyl übergossen, und dann 3 Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur gekocht. Das Jodmethyl wird abdestilliert, und der Rückstand mit Äther destilliert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein zähes Öl, welches bald erstarrt. Die erstarrte Masse ist nahezu reiner Äthylester, der aus 30—40%igem Methylalkohol umkrystallisiert den konstanten Schm. 166—168° besitzt. Ausbeute nahezu quantitativ.

2. Phtalsäuredibenzylester[9]): Man reibt Benzyljodid mit phtalsaurem Silber an. Die Reaktion setzt unter Erwärmung ein und wird durch 1—2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Durch Extrahieren mit Alkohol wird der Ester vom Jodsilber getrennt, der beim Abkühlen der warmen Lösung in dicken Prismen auskrystallisiert. Der Ester wird aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umgelöst. Schm. 42—43°.

Wendet man das Benzyljodid im feuchten Zustand an, so erhält man statt des neutralen Esters oder neben diesen den sauren Ester. Benzylchlorid reagiert nicht mit phtalsaurem Silber.

3. Malonsäure-dibenzylester[10]): 20 g Malonsaures Silber werden mit 15,9 g Benzylchlorid in 60 ccm Benzol auf dem Wasserbad bis zur eintretenden Reaktion erwärmt und nach der Reaktion 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Benzollösung wird im Vakuum eingedunstet und im Vakuum fraktioniert. Sdp. 234,5 bei 14 mm unter Zersetzung.

4. Pyrrol-2-carbonsäure-Methylester[11]): Der Ester entsteht durch ca. einstündiges Erhitzen des α-carbopyrrolsauren Silbers mit einem Überschuß von Jodmethyl in geschlossenen Röhren im Wasserbade. Man verjagt den Überschuß des Jodmethyls und behandelt den Rückstand wiederholt mit Äther. Den Verdunstungsrückstand krystallisiert man einige Male aus heißem Petroläther. Schm. 73°.

5. 1-Phenyl-5-äthoxytriazol-4-carbonsäuremethylester: Das Silbersalz des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters wird mit einem kleinen Überschuß von Jodmethyl in ätherischer Lösung mehrere Stunden gekocht. Die Umsetzung geht glatt vonstatten. Wird darauf vom Jodsilber abfiltriert, und der größte Teil des Äthers abdestilliert, so krystallisiert beim Erkalten der Methylester in kleinen zu Drusen vereinigten farblosen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Auskochen des Jodsilbers mit Äther wird noch mehr von der Substanz gewonnen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

6. Benzoylasparaginsäuredimethylester[12]): Das Disilbersalz der Benzoylasparaginsäure wird in Äther mit Jodmethyl behandelt, wobei der gebildete Ester von Äther

[1]) Haller und Guyot, C. r. *129*, 1214 (1899).
[2]) Weir, Diss., Würzburg 1909, S. 28.
[3]) Marckwald und Chwolles, B. *31*, 787 (1898); Rohde und Schwab, B. *38*, 318, 319 (1905). [4]) Pauly und Weir, B. *43*, 669 (1910).
[5]) Busse und Kraut, A. *177*, 272 (1875); Stohmann, J. pr. [2], *40*, 352 (1889); Gordin, Am. *30*, 270 (1908).
[6]) H. Meyer, M. *28*, 36 (1907); Wegscheider und Frankl, M. *28*, 79 (1907).
[7]) B. Salway, Diss., Leipzig 1906, Seite 68; Michael, Am. *25*, 419 (1901); Hantsch, B. *42*, 77 (1909); Donnan und Potts, Soc. *97*, 1889 (1910).
[8]) J. Herzig und F. Wenzel, B. *32*, 3541 (1899).
[9]) R. Meyer und A. Jugilewitsch, B. *30*, 780 (1897).
[10]) C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, B. *35*, 3457 (1902).
[11]) G. Ciamician und P. Silber, B. *17*, 1152 (1884).
[12]) H. Pauly und J. Weir, B. *43*, 669 (1910).

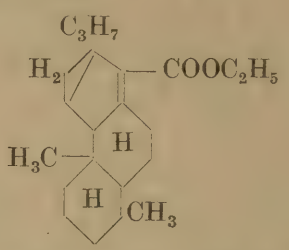
aufgenommen wird. Die Jodsilberrückstände wird dann noch mit Äther extrahiert. Beim Abdunsten hinterlassen die gesammelten Lösungen einen öligen Rückstand, der nach dem Aufnehmen in heißem Holzgeist auf Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Wasser in Form von Nadeln vom Schm. 92,5° zur Abscheidung kommt. Ausbeute 80% der Theorie.

7. Dibrombernsteinsäurecetylester[1]**:** Dibrombernsteinsaures Silber und Cetyljodid reagieren auf dem Wasserbade miteinander noch nicht. Die Umsetzung erfolgt aber im Ölbade bei 125—135°. Der Ester wurde durch Extraktion mit Äther vom Jodsilber getrennt und durch Krystallisation aus Alkohol mit Tierkohle rein erhalten. Schm. 36—37°.

8. Methoxylessigsäure-n-propylester[2]**:** 26 g des Silbersalzes der Methoxylessigsäure werden in einem Fraktionierkolben von 150 ccm Inhalt eingeführt. Der Kolben wird in ein Wasserbad mit kaltem Wasser eingetaucht, das Seitenrohr des Kolbens schräg aufwärts gerichtet, es ist durch ein kleines Korkstück geschlossen. Nachdem der Hals des Kolbens mit einem Rückflußkühler versehen ist, trägt man 22 g Propyljodid ganz allmählich und nach längeren Pausen ein. Sollte anfangs keine oder nur eine langsame Reaktion stattfinden, was sich durch die unveränderte Farbe der vom Propyljodid befeuchteten Salzteile kundgibt, wird nötigenfalls gelinde erwärmt. Nachdem alles Propyljodid eingetragen ist, wird die Wärme allmählich gesteigert und zum Schluß eine Zeitlang im Wasserbade stärker erhitzt. Verfährt man auf diese Weise, so ist die Anwendung eines Verdünnungsmittels entbehrlich. Die Befreiung des gebildeten Esters kann durch Destillation aus demselben Fraktionierkolben ausgeführt werden. Nach mehrmaliger Destillation war der Methoxylessigsäurepropylester rein. Ausbeute 7 g.

9. Ester der **Trimethylessigsäure** sind von Butlerow[3]) aus dem Blei- bzw. Silbersalz der Trimethylessigsäure mit Halogenalkyl dargestellt worden.

10. Pinabietinsäureäthylester:



Menschutkin hat schon beobachtet, daß die Carboxylgruppe am tertiären Kohlenstoffatom stark herabgesetzte Esterifizierungsgeschwindigkeit zeigt. Dies bestätigt sich auch an der Pinabietinsäure[4]), die sich auf dem üblichen Wege mit äthylalkoholischer Salzsäure nicht verestern läßt.

14 g Pinabietinsäure und 4 g Äthyljodid wurden bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander zur Einwirkung gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, und der Äther abgedampft. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei 4 g des nahezu farblosen bei 240—245° und 20 mm übergehenden Esters erhalten wurden.

b) Veresterung durch Einwirkung von Säuresalz auf Dialkylsulfat.

Statt Halogenalkyl hat man sich auch mit Vorteil der Alkylsulfate zur Gewinnung von Estern bedient. Die erste Mitteilung hierüber stammt

[1]) R. Meyer und K. Marx, B. *41*, 2467 (1908).
[2]) M. H. Palomaa, B. *42*, 1299 (1909).
[3]) Butlerow, A. *173*, 371 (1874). [4]) Virtanen, A. *424*, 189 (1921).

von Dumas und Peligot[1]), die unter anderen die Benzoesäure auf diese Weise veresterten. Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$R \cdot COOMe + SO_2\begin{matrix}OR^1\\OR^1\end{matrix} = R \cdot COOR^1 + SO_2\begin{matrix}OR^1\\OMe\end{matrix}$$

Me = K, Na, Ca; R^1R^1 = Radikale (Alkyl)

Im allgemeinen wird Dimethylsulfat benutzt. Man kann auch mit Diäthylsulfat die Äthylester darstellen. Das Arbeiten mit Alkylsulfat hat mancherlei Vorzüge gegenüber Halogenalkyl. Die Umsetzungen erfolgen meist glatter, man kann wegen des hohen Siedepunktes (188°) mit Dimethylsulfat im offenen Gefäß arbeiten. Es genügt gewöhnlich kurzes Schütteln der alkalischen Lösung der Säure mit ungefähr der berechneten Menge Alkylsulfat, um in den meisten Fällen eine fast quantitative Alkylierung der Säure zu bewirken. Man kann mit n-Alkali die zu veresternde Säure gerade neutralisieren[2]), man kann mit mehr oder weniger erheblichem Überschuß an Alkali arbeiten[3]) man kann auch, und dies mit besonderen Vorteil, auf die festen Alkalisalze der Carbonsäure bei Abwesenheit von Wasser Alkylsulfat wirken lassen[4]). Man kann schließlich mit gutem Erfolg Methylsulfat au freie Säuren zur Einwirkung benutzen, z. B. auf Essigsäure.

Man wendet die Reaktion mit Alkylsulfat in solchen Fällen der Estersynthese an, in denen die Esterifizierung mit Alkohol und Säure versagt.

1. Werner und Seybold geben folgende allgemeine Vorschrift: 5 g der zu alkylierenden Carbonsäure werden mit einem kleinen Überschuß von n-Alkalilauge abgesättigt. Zu dieser alkalischen Lösung wird die auf ca. 2 Mol. berechnete Menge Dimethylsulfat hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit kräftig durchgeschüttelt. Die sofort eintretende Reaktion macht sich durch schwache Erwärmung des Gemisches und Abscheidung des Esters bemerkbar. Bei fortgesetztem Schütteln ist die Reaktion nach einer halben Stunde vollständig beendet, worauf man, um überschüssiges vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören, das Gemisch etwa während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die freie Säure durch Zusatz eines Alkaliüberschusses vom gebildetem Ester getrennt. Ist der Ester fest, so wird er abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet; ist er dagegen flüssig, so wird die alkalische Reaktionsflüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen und der übergehende Methylester durch Ausäthern vom Wasser getrennt.

Aus 5 g Essigsäure wurden erhalten 3 g Essigsäuremethylester.
Aus 5 g Isovaleriansäure wurden erhalten 3,5 g Isovaleriansäuremethylester.
Aus 5 g Stearinsäure wurden erhalten 4 g Stearinsäuremethylester.
Aus 3,5 g 2,4,6-Tribrombenzoesäure wurden erhalten 1,6 g Tribrombenzoesäuremethylester.
Aus 5 g 2,4,6-Trinitrobenzoesäure wurden erhalten 1 g Trinitrobenzoesäuremethylester.

---

[1]) Dumas und Peligot, A. ch. *58*, 36 (1838).
[2]) Werner und Seybold, B. *37*, 3658 (1909).
[3]) H. Meyer, B. *37*, 4144 (1904).
[4]) C. Graebe, A. *340*, 244 (1905).

2. Die nur schwer veresterbare Pinabietinsäure geht durch die gleiche Operation in alkoholischer Lösung in ihren Methylester über[1]).

3. Phenolcarbonsäuren kann man so in Alkoxyphenolcarbonsäureester verwandeln[2]): 10 g β-Oxy-α-Naphtoesäure geben 8 g β-Methoxy-α-Naphtoesäuremethylester.

4. Kampfersäuredimethylester[3]): Zwei Gewichtsteile d-Kampfersäure werden unter Rühren in 3,7 Gewichtsteile Kalilauge (s = 1,34) eingetragen, wobei sich die Auflösung unter starker Selbsterwärmung in kurzer Zeit vollzieht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man unter Rühren oder Schütteln 2,75 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur steigt von selbst bis auf etwa 60° und genügt, um die Reaktion zu Ende zu führen. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden noch 0,33 Gewichtsteile Kalilauge hinzugegeben und 0,25 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen gelassen, wobei die Temperatur des Gemisches durch Erwärmen auf etwa 60° gehalten wird, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der als farbloses Öl oben aufschwimmende neutrale Kampfersäure-Methylester von der wässerigen Schicht abgetrennt, zur Entfernung geringer Mengen sauren Esters mit verdünnter Sodalösung gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Nach der Destillation unter vermindertem Druck ist der Methylester vollkommen rein. Sdp. 145—147° bei 20 mm.

5. o-Benzoyl-bezoesäuremethylester[4]): Die Säure wird in überschüssiger 5%iger Sodalösung aufgenommen, und mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat andauernd geschüttelt. Nachdem das Reagenz verschwunden ist, trübt sich die Lösung, und die ausgeschiedenen Öltröpfchen erstarren plötzlich zu einem bei 51—52° schmelzenden Methylester.

C. Graebe[5]) gibt für das von ihm benutzte Verfahren bei Abwesenheit von Wasser folgende Vorschrift: 5 g Kaliumsalz z. B. der Benzoesäure oder die äquivalenten Mengen Natrium- und Calciumsalz werden in einem Destillierkölbchen mit 5 ccm Dimethylsulfat in einem Ölbade erwärmt. Die Reaktion beginnt, sobald die Temperatur des Bades auf 160° gestiegen ist. Die Temperatur wurde dann langsam auf 205—210° gesteigert und solange auf dieser Höhe gehalten, als noch etwas überdestillierte. Die Dauer der ganzen Operation betrug 1 Stunde. Das Destillat wurde zum Zerstören des Dimethylsulfats während $^1/_2$ Stunde mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Im ganzen wurden 4,2 g Ester gewonnen, was der theoretischen Ausbeute entspricht. Andere Mengenverhältnisse lieferten ungünstigere Ausbeuten.

6. Chloranilsäure läßt sich nicht mit Dimethylsulfat in den Ester überführen, dagegen entsteht aus bei 110° entwässertem, festem Kaliumsalz der Chloranilsäure der Ester. 5 g fein gepulvertes Kaliumsalz werden im Rohr mit 5 ccm Dimethylsulfat 8—9 Stunden im Wasserbad erhitzt. Es wurden 2—2,2 g Ester und 1—1,5 g unveränderte Säure gewonnen.

Es ist auch gelegentlich Kaliumäthylsulfat als Äthylierungsmittel für Carbonsäuren verwendet worden. H. Meyer[6]) hat Picolinsäureäthylester durch Erhitzen von picolinsaurem Kalium und Kaliumäthylsulfat im Autoklaven dargestellt. Der Reaktion kommt indessen keine größere Bedeutung zu. Viel einfacher und bequemer lassen sich die Ester der Picolinsäure, der Nicotinsäure und anderer ähnlicher Säuren mit Methylalkohol und Salzsäure darstellen[7]).

---

[1]) Virtanen, A. *424*, 190 (1921). [2]) B. *37*, 3661 (1904).
[3]) D. R. P. 189840, 196152; Frdl. *8*, 1339, 1343.
[4]) H. Meyer, M. *25*, 476 (1904). [5]) C. Graebe, A. *340*, 246 (1905).
[6]) H. Meyer, M. *15*, 165 (1894). [7]) Engler, B. *27*, 1784 (1894).

c) Veresterung durch Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol.

Diese Darstellungsweise für Ester kommt besonders für die niederen Fettsäuren in Frage, da die höheren Fettsäuren, sich der Aufspaltung durch Alkohol gegenüber meistens um so widerstandsfähiger zeigen, je größer ihr Molekulargewicht ist. Vornehmlich wird die Methode benutzt, um den Essigsäurerest, die Acetylgruppe, in Alkoholradikale enthaltende Körper einzuführen, also zu acetylieren. So spielt die Methode für die Veresterung OH-gruppenreicher Verbindungen zumal der Polysaccharide eine besondere Rolle.

Man kann die Reaktion bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels ausführen, z. B. eines indifferenten Mittels oder bei Gegenwart von Essigsäure; meistens wird jedoch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet, durch unmittelbares Zusammenbringen des Säureanhydrides mit dem zu veresternden Alkohol. Handelt es sich um einen höher molekularen Alkohol, so ist meist mehrstündiges Erwärmen notwendig. Man benutzt vielfach zweckmäßig gewisse Zusätze, die die Reaktion beschleunigen, so z. B. konzentrierte Schwefelsäure[1]), Zinkchlorid[2]), Natriumacetat[3]), Kaliumacetat[4]), Pyridin[5]) u. a. Beim Zusatz von Schwefelsäure kommt eine Anlagerung von Säureanhydrid an Schwefelsäure in Frage, die die Acetylierung des Alkohols vermittelt:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 = CH_3CO\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + CH_3COOH$$

$$CH_3CO\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + OHR = CH_3COOR + HO\cdot SO_2\cdot OH.$$

Da bei Erwärmung die Acetylschwefelsäure sich in Sulfonessigsäure umwandelt:

$$CH_3CO\cdot O\cdot SO_2\cdot OH \rightarrow \begin{matrix} CH_2\cdot COOH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$$

und da die Sulfonessigsäure keine acetylierende Wirkung besitzt, so ist bei Acetylierungen bei Gegenwart von Schwefelsäure eine Erwärmung über eine gewisse Grenze zu vermeiden, und man soll daher im allgemeinen die Temperatur im Acetylierungsgemisch nicht über 50° steigen lassen. Diese Methode ist z. B. zur Acetylierung von Cellulose sehr eingehend studiert worden.

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat soll nach Liebermann[3]) darauf beruhen, daß zuerst das Natriumsalz der zu acetylierenden Substanz entsteht und dieses mit Essigsäureanhydrid reagiert. Nach einer anderen Auffassung[6]) entsteht zunächst ein Additionsprodukt von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, das in Berührung mit hydroxylhaltigen Substanzen unter Bildung von Essigsäure, Natriumacetat und Acetylprodukt zerfällt.

---

[1]) A. P. N. Franchimont, B. *12*, 1941 (1879), *14*, 1920 (1881); Cr. *89*, 711 (1879); Gronewold, Ar. 228124 (1890); Merck, D. R. P. 10358 (1899); D. R. P. 124408 (1901); O. Stillich, B. *38*, 1241 (1905); Zd. H. Skraup, M. *19*, 458 (1898).

[2]) Kommt auch besonders für die Acetylierung von Cellulose in Frage.

[3]) Liebermann, B. *11*, 1619 (1878).

[4]) Dieses wirkt gelegentlich besser als Natriumacetat, vgl. H. Meyer, M. *34*, 651 (1913). [5]) Liebermann, A. *331*, 362 (1904).

[6]) Higley, Am. *37*, 305 (1907).

Im allgemeinen kann man aber über die Wirkungsweise der Zusätze für den Mechanismus der Reaktion noch nichts bestimmtes aussagen. Es hat den Anschein, als ob hier Molekülverbindungen höherer Ordnung eine Rolle spielen.

Es ist zweckmäßig, nur gereinigtes Essigsäureanhydrid zu verwenden, da mit ungereinigtem Anhydrid schlechte Erfahrungen gemacht worden sind[1]). Korndörfer empfiehlt zur Reinigung Destillation über Calciumcarbonat.

Der Zusatz von Pyridin bei Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid in der Kälte ist von E. Fischer und Bergmann[2]) als die mildeste Form der Acetylierung von Hydroxylgruppen bezeichnet worden. Behrend und Roth[3]) haben diese Methode zum ersten Male für die Veresterung OH-gruppenreicher Substanzen (Zucker) vorgeschlagen, sie ist seitdem oft in der Zuckerreihe vornehmlich von E. Fischer und seiner Schule benutzt worden. Nach Heß und Meßmer[4]) läßt sich die Reaktion auch auf die Propionsäure und Buttersäure übertagen, indem z. B. Glykose mit den Anhydriden dieser Säuren bei Gegenwart von Pyridin in die höheren Fettsäurederivate umgewandelt wird.

Analog der in Frage stehenden Reaktion lassen sich auch die Anhydride mehrbasischer Säuren in die sauren Ester überführen:

$$R\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + HOCH_3 = R\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}$$

Dabei befördert oft Zusatz von Soda die Reaktion.

Die Methode der Veresterung mit Essigsäureanhydrid spielt auch eine analytische Rolle, da sie gestattet, in eine Verbindung mit einer fraglichen Anzahl Hydroxylgruppen in bequemer Weise, die entsprechende Anzahl von Acetylgruppen einzuführen, die nach Verseifung in Form von Essigsäure leicht bestimmbar sind.

1. α-Pentacetyl-glucose[5]): 1,8 g reine Glucose wurden mit 1 g Pyridin, das über Kaliumhydroxyd destilliert war, und 7 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden bei 0° digeriert. Nachdem die Lösung in Wasser gegossen war, wurden die abgeschiedenen Krystalle nach einiger Zeit abfiltriert, und aus heißem absolutem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Ausbeute 1,3 g. Schm. 110—111°.

Bei Gegenwart von Natriumacetat bildete sich β-Pentacetyl-glykose. Die hier beste Vorschrift siehe E. Fischer, B. *49*, 584 (1916).

2. l-Mandelnitril-pentacetyl-glucosid[6]): 10 g feingepulvertes l-Mandelnitrilsäureglucosid wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid übergossen. Dabei fand schnell Lösung statt und gleichzeitig setzte Selbsterwärmung ein, der man zweckmäßig durch Eiskühlung begegnet. Beim weiteren Aufbewahren bei Zimmertemperatur war schon nach 2 Stunden die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser wurde nach etwas 15 Stunden mit Eiswasser verrieben, der schneeweiße, krystallinische Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt, und mit Wasser gewaschen. Nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde 14,6 g reines Präparat erhalten, entsprechend 93% der Theorie.

---

[1]) Korndörfer, Ar. *241*, 450 (1903); E. Fischer, B. *30*, 2483 (1897); Hinsberg, B. *38*, 2801 (1905).

[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *50*, 1048 (1917).

[3]) Behrend und Roth, A. *331*, 362 (1904).

[4]) Heß und Meßmer, B. *54*, 511 (1921). [5]) Roth und Behrend, l. c.

[6]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *50*, 1059 (1917).

3. Benzoylecgonin[1]**:** Eine heiß gesättigte Lösung von Ecgonin in Wasser (etwa dem halben Gewicht von Ecgonin) wird bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoesäureanhydrid, welches man allmählich zusetzt, etwa 1 Stunde digeriert. Die Mischung erstarrt beim Abkühlen oder Stehen, oder bei dem nun folgenden Ausschütteln mit Äther, welches die Entfernung des überschüssigen Benzoesäureanhydrides und der gebildeten Benzoesäure bezweckt. Zur Gewinnung des reinen Benzoylecgonins braucht der ausgeätherte halbfeste Rückstand nur mit sehr wenig Wasser angerieben und auf der Filtrierpumpe abgesaugt zu werden. Das Benzoylecgonin bleibt auf dem Filter zurück, während ein unverwandelter Rest des viel leichter löslichen Ecgonins in Lösung geht. Ausbeute etwa 80% vom Gewichte des Ecgonins an Benzoylecgonin. Schmelzpunkt 86—87° wasserhaltig, 195° wasserfrei.

4. Kampfersäuremonomethylester[2]**:** Werden 15 g Kampfersäureanhydrid mit 50 g Methylalkohol 6 Stunden am Rückflußkühler ohne Einwirkung erhitzt, so tritt noch keine Einwirkung ein. Diese erfolgt erst bei 12stündigem Erhitzen im Bombenofen auf 160°. Nach Abdunsten des Methylalkohols erstarrt der Rückstand beim Impfen vollständig. Schm. 77° nach dem Umlösen aus heißem Benzin.

Verley und Bölsing[3]) haben die Methode zur Veresterung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin benutzt, um Alkohole und Phenole quantitativ zu bestimmen.

5. Statt der Einwirkung von Alkohol auf Säureanhydrid kann man sich auch der Alkoholate bedienen. 15 g Kampfersäureanhydrid[4]) werden in 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst. In die Lösung wird die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall ziemlich rasch eingetragen. Es resultiert eine klare, farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz als zerfließliche Masse zurückläßt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttelt, beim langsamen Abdunsten hinterbleiben die Krystalle des Esters vom Schm. 77°.

Als Alkoholate kann man auch Halogenmagnesiumalkoholate benutzen, die sich leicht durch Umsatz von Alkoholen mit Grignard-Verbindungen bereiten lassen[5]).

$$ROH + CH_3MgJ \rightarrow ROMgJ + CH_4.$$

Die Umsetzung mit Anhydrid erfolgt quantitativ.

$$ROMgJ + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOMgJ.$$

Diese Methode ist besonders für die Bildung leicht zersetzlicher Ester zu empfehlen.

6. Essigsäureisobutylester. 10 g Magnesiumband werden in ca. 200 ccm absolutem Äther mit 50 g Bromäthyl umgesetzt und unter Kühlung 25 g Isobutylalkohol langsam zugetropft. Nachdem eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt wurde, wird mit Eis gekühlt und langsam eine absolut ätherische Lösung von 70 g Essigsäureanhydrid zufließen gelassen. Nach kurzem Erwärmen bis zum Sieden des Äthers und 12stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, schwach mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und über geglühter Pottasche getrocknet, konzentriert und destilliert. Ausbeute 23 g Ester vom Siedepunkt 115—116°.

---

[1]) C. Liebermann und F. Giesel, B. *21*, 3196 (1888).
[2]) J. W. Brühl, B. *26*, 285; 337, 1097 (1893).
[3]) Verley und Bölsing, B. *34*, 3354, 3359 (1901).
[4]) Brühl, l. c.
[5]) J. Houben, B. *39*, 1736 (1906).

d) Veresterung durch Einwirkung von Säurechlorid auf Alkohol.

Weitgehende Verwendung zur Darstellung von Estern finden die Säurechloride. Sie sind meist reaktionsfähiger als die Säureanhydride. Ihre Anwendung kann oft ohne weiteres Zusatzmittel erfolgen[1]). So bildet sich z. B. aus Acetylchlorid und Alkohol unter lebhafter Reaktion Essigester, wobei die enstehende Salzsäure als Gas entweicht. Die Reaktion verläuft so energisch, daß bei Verwendung größerer Mengen stark gekühlt werden bzw. in Verdünnungsmittel gearbeitet werden muß[2]).

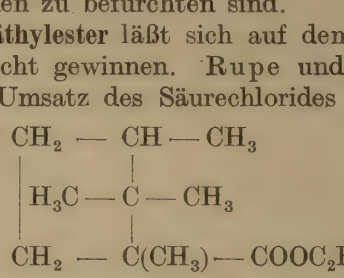
1. Acetylgärungsmilchsäure entsteht durch allmähliches Versetzen von mit Eis gekühlter, trockner, reiner Milchsäure in Mengen von 30 g mit einem Überschuß von reinem Acetylchlorid. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird die Acetylmilchsäure aus der Reaktionsflüssigkeit unter stark vermindertem Druck heraus fraktioniert.

2. Acetylsalicylsäureester[3]): 10 Teile feingepulverte Salicylsäure werden mit 8 Teilen Acetylchlorid am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt, solange noch Salzsäure entweicht. Der Rest Chloracetyl wird dann verjagt, worauf nach dem Erkalten das Produkt rasch fest wird. Es kann durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Schm. 135°.

Zur Veresterung von Skopolin mit Desoxytropasäure benutzte man mit großem Vorteil das Säurechromid. K. Heß u. O. Wahl, B. *55* Juliheft (1922); vergl. auch Wolffenstein u. Mamlock, B. *41*, 72 (1907).

In den verschiedenen Fällen benutzt man als Verdünnungsmittel zweckmäßig Benzol[4]), Toluol[4]), Nitrobenzol[5]) oder Eisessig[6]) und kocht gegebenenfalls darin äquimolekulare Mengen Alkohol und Säurechlorid, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Man vermeidet die unmittelbare Vereinigung von Säurechlorid und Alkohol da, wo wegen der auftretenden freiwerdenden Salzsäure Komplikationen zu befürchten sind.

3. **Campholsäure-äthylester** läßt sich auf dem üblichen Wege mit Alkohol und Salzsäure nicht gewinnen. Rupe und Kloppenburg[7]) haben den Ester glatt durch Umsatz des Säurechlorides mit Alkohol erhalten.



4. Einer direkten Einwirkung von Säurechlorid auf Alkohol kommen die Fälle gleich, in denen das Säurechlorid erst im Schoße der Veresterungsreaktion gebildet wird[8]), z. B. bei der Bildung von Phenolestern, so dem Ameisensäurephenylester, der nach R. Seifert[9]) durch Behandeln eines Gemisches gleicher Teile Ameisensäure und Phenol bei 80° mit ein Drittel Molekül Phosphoroxychlorid darstellbar ist. Das flüssige Produkt wird nach

[1]) Tissier, A. ch. [6], *29*, 364 (1893); Henry, Rec. *26*, 89 (1907).

[2]) Anschütz und Bertram, B. *37*, 3972 (1904).

[3]) K. Kraut, A. Schröter, Ad. Prinskorn, A. *150*, 10 (1869), By. D. R. P. F. 10581, Frdl., Bd. V, 782 (1901). [4]) D. R. P. 71159; Frdl. III., 910 (1896).

[5]) D. R. P. 85329; C. 1896, I, 1119.

[6]) D. R. P. 103857; Frdl. V, 745 (1901).

[7]) Rupe und Kloppenburg, H. c. A. *2*, 365 (1919).

[8]) Rasinsky, J. pr. [2], *26*, 62 (1882); Bischoff und v. Hederström, B. *35*. 3431 (1902); vgl. auch Fr. Pat. 223, 188 (1890).

[9]) R. Seifert, J. pr. [2], *20*, 242 (1885); *31*, 467 (1885), s. a. D. R. P. 69289; Frdl. III, 836, D. R. P. 96105; Frdl. V, 749.

Beendigung der Salzsäureentwicklung in kalte verdünnte Sodalösung gegossen und das ausgeschiedene, schwach rötlich gefärbte Öl mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum siedet das Öl bei 170—180°.

5. **Salicylsäurephenylester**[1]) entsteht beim Erhitzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosphoroxychlorid auf 125—130°. Ähnlich wird der Weinsäurediphenylester[2]) dargestellt.

6. Hipursäurephenylester[3]): 10 g feingepulverte Hipursäure werden mit 7 g Phenol gemischt, diesem Gemenge bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen 6—8 g Phosphoroxychlorid beigefügt, und solange weiter erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, die gebildeten Säuren mittels Soda neutralisiert, und solange mit Wasser ausgewaschen, bis die anfangs schmierige Masse zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol kann der Ester rein erhalten werden. Tafelförmige bei 104° schmelzende Krystalle.

Die im vorstehenden beschriebene „saure" Methode der Veresterung wird weitgehend ergänzt durch die vielen Möglichkeiten der Veresterung mit Säurechlorid und Alkohol bei Gegenwart salzsäurebindender Mittel. An erster Stelle steht die sog. Schotten-Baumannsche[4]) Reaktion, die sich dabei verdünnter Natronlauge bedient. Vor allen Dingen kommt diese Reaktion für solche Säurechloride in Frage, die gegen verdünnte Natronlauge nicht empfindlich sind. Um diese Empfindlichkeit herabzusetzen, wird zweckmäßig bei 0° gearbeitet. Man setzt das Säurechlorid in kleinen Portionen nach Maßgabe seines Verbrauches zu. Bei kräftigem Schütteln ist die Reaktion beendet, wenn nach Zugabe der etwas mehr als der Theorie entsprechenden Menge Säurechlorid der Geruch danach verschwunden ist.

Die Reaktion von Schotten-Baumann hat mannigfache zweckentsprechende Abänderungen erfahren. Die Gegenwart wässerigen Alkalis kann bei der Schotten-Baumannschen Reaktion die unliebsame Bildung von Säureanhydrid zur Folge haben.

$$2\,R\cdot CO\cdot Cl + Na_2O_1H_2O = (R\cdot CO)_2O + 2\,NaCl + H_2O$$

und so hat man die Gegenwart von Wasser ganz ausgeschaltet. Es entstand so das Verfahren von Claisen, nach dem in Äther gearbeitet wird, und wobei das die Salzsäure bindende Mittel Alkali oder Erdalkalicarbonate, Pottasche, kalzinierte Soda, Bariumkarbonat sind.

7. Benzoesäurephenylester[5]): 19 g Phenol wurden mit dem zehnfachen Gewicht trocknen Benzol, mit 42 g sehr fein gepulvertem Kaliumcarbonat und 28 g Benzoylchlorid, das unter allmählichem Zutropfenlassen in die Reaktion eingeführt wurde, auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden erwärmt. Nach dem Abdunsten des Benzols wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und destilliert. Sdp. 307—310°. Ausbeute 31 g.

Weitgehender in der Mannigfaltigkeit der Anwendung und wichtiger für die Ausgestaltung der Veresterungsmethodik ist aber die von Einhorn

---

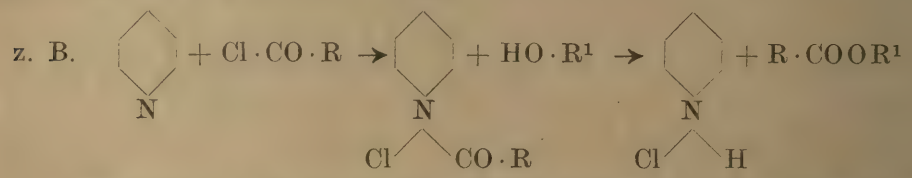
[1]) Nencki, J. pr. [2], *25*, 282 (1882), D. R. P. 38973; Frdl. I, 237.

[2]) Kreis, D. R. P. 101860, Frdl. V, 927, s. a. Weiß, B. *26*, 1699 (1893); D. R. P. 55027, Frdl. II, 529. [3]) F. Weiß, B. *26*, 1700 (1893).

[4]) Lossen, A. *161*, 348 (1872); *175*, 274, 319 (1875); *205*, 282 (1880); *217*, 16 (1883). *265*, 148 (1891); Schotten, B. *17*, 2445 (1884); Baumann, B. *19*, 32, 18 (1886).

[5]) Claisen, B. *27*, 3182 (1894).

und Holland[1]) ausgearbeitete Methode der Acylierung mit Säurechlorid bei Gegenwart von Pyridin. Der Anwendungsbereich der Methode ist groß. Sowohl für die Einführung aliphatischer Säureradikale in aliphatische und aromatische Alkohole, die Veresterung aromatischer Säurechloride mit Alkoholen jeder Art, als auch besonders für die Veresterung mehrwertiger Alkohole ist diese Methode von großer Wichtigkeit geworden. Die Reaktion ist so zu deuten, daß nach Dennstedt und Zimmermann[2]) aus dem Säurechlorid und Pyridin eine Anlagerungsverbindung gebildet wird, die mit dem umzusetzenden Alkohol weiter reagiert:



Man versetzt z. B. den zu veresternden Alkohol mit Pyridin, das vorher zur Trocknung über Kali destilliert worden ist, und träufelt unter Kühlung und Umschwenken das Säurechlorid hinzu. Je nach dem angewendeten Säurechlorid ist die Reaktion mehr oder weniger heftig, so daß man unter Umständen besonders bei Anwendung kleinmolekularer Säurechloride zweckmäßig mit Kältemischung kühlt. Während der Umsetzung findet eine mehr oder weniger starke Rötung der Reaktionsmasse statt. Zur Linderung der anfänglich sehr energisch wirkenden Reaktion, sowie zur Lösung des sich ausscheidenden Additionsproduktes von Säurechlorid an Pyridin setzt man nach neueren Erfahrungen Chloroform zu. Vor allem empfiehlt es sich, das Säurechlorid vor der Zugabe mit Chloroform zu verdünnen. Mäßigt man dadurch die Reaktion, so bleibt in bestimmten Fällen die Verfärbung vollständig aus. Nach längerem Stehen bei 0^0 oder Zimmertenperatur oder nach mehrstündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure zur Aufnahme der Hilfsbase, Ausäthern oder durch Aufarbeiten in ähnlicher Weise wird das Reaktionsprodukt vom Pyridin befreit und isoliert.

Einhorn schlägt neben Pyridin auch Chinolin und andere tertiäre Basen zu benutzen vor.

Die Einhornsche Methode hat gegenüber dem Schotten-Baumannschen Verfahren besonders dann den Vorzug, wenn es sich um die vollständige Veresterung mehrwertiger Alkohole handelt. Schon Einhorn hebt hervor, daß z. B. aus Erythrit und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann nur ein Tribenzoat entsteht, daß mit Pyridin jedoch ein Gemenge von Di-, Tri- und Tetra-Benzoat entsteht. Nach neueren Versuchen besonders von E. Fischer und seiner Schule hat sich das Einhornsche Verfahren ausnehmend für die vollständige Veresterung mehrwertiger Zucker geeignet erwiesen. Die von Fischer und Mitarbeiter für die Einführung von Acetyl- und Benzoyl-Radikalen in die Gruppen der Zuckerreihe an Dutzenden von Beispielen erprobte vollständige Veresterung mehrwertiger Alkohole nach der Einhornschen Methode konnte von Heß und Meßmer[3]) in neuester

[1]) Einhorn und Holland, A. *301*, 95 (1898).
[2]) Dennstedt und Zimmermann, B. *19*, 75 (1886).
[3]) Heß und Meßmer, B. *54*, 499 (1921).

Zeit auf eine große Anzahl höherer Fettsäuren ausgedehnt werden. Fischer und Mitarbeiter haben ferner durch den Schutz bestimmter OH-Gruppen in mehrwertigen Alkoholen der Zuckerreihe, sowie des Glycerins die definierbare teilweise Veresterung erfolgreich durchführen können.

8. Dibenzoylmannit[1]) (undefiniert): 9,3 g Benzoylchlorid wurden zu einer warmen Lösung von 2 g Mannit in 120 g Pyridin getropft, wobei ein einheitliches Produkt, Dibenzoylmannit, resultiert, der aus Sprit in sternförmig gruppierten, verfilzten Nädelchen krystallisiert und bei 178° schmilzt.

9. Tribenzoylglycerin[2]): 2 g Glycerin wurden in der fünf- bis zehnfachen Gewichtsmenge gelöst und 9,2 g Bezoylchlorid (3 Mol.) unter Abkühlen allmählich hinzugefügt. Nach dem Eintropfen der Reaktionsmasse nach ca. 6stündigem Stehen in kalte, verdünnte Schwefelsäure erhält man das Reaktionsprodukt als einen aus Sprit in Nädelchen krystallisierenden, bei 76° schmelzenden Körper.

10. Benzoyl-i-eugenol[3]): Gibt man ein gut gekühltes Gemisch von gleichen Teilen i-Eugenol und Benzoylchlorid auf einmal zu 1,5 Teilen Chinolin, so tritt nach einiger Zeit spontane Temperaturerhöhung ein, und es vollzieht sich eine Reaktion, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wird. Das Reaktionsprodukt trägt man in verdünnte Salzsäure ein, wobei Benzoyl-i-eugenol ungelöst bleibt, welches sich auf bekannte Weise durch Umkrystallisieren reinigen läßt.

11. Monobenzoylglycerin[4]): 40 g Acetonglycerin werden in einer auf 0° abgekühlten Mischung mit 30 g Chinolin langsam mit 38 g Benzoylchlorid zusammengegeben. Aus der klaren Lösung krystallisiert bald salzsaures Chinolin als dicker Krystallbrei aus. Nach 15—20stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt auf Zusatz von Wasser ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung schüttelt man erst mit einer Kaliumcarbonatlösung 10—15 Minuten, dann zur Entfernung von überschüssigem Chinolin mit eiskalter überschüssiger n/10-Schwefelsäure, schließlich wäscht man mit Wasser und trocknet mit Kaliumcarbonat. Beim Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck bleibt das Benzoyl-aceton-glycerin als fast farbloses Öl, das durch Destillation im Vakuum gereinigt wird. Sdp. 164—165 bei 9—10 mm Ausbeute 68 g oder 90% der Theorie. Schm. 34,5°. Durch Verseifen mit ½ n-Salzsäure bei 55—60° wird der Acetonrest abgespalten, und es entsteht das bei 36° schmelzende α-Monobenzoyl-Glycerin.

12. α-Monopalmityl-glycerin[5]): Auch hier geht man von der Acetonverbindung des Glycerins aus und bringt 6,4 g davon in 6,8 g Chinolin bei 0° im Laufe von 10 Minuten portionenweise und unter dauernder Kühlung mit 12 g Palmitylchlorid zusammen. Zum Schluß erstarrte die Mischung zu einem farblosen Krystallkuchen. Nach 20stündigem Stehen wird durch Schütteln mit 100 ccm Äther und 50 ccm ½-normaler Schwefelsäure in Lösung gebracht und die abgehobene Ätherschicht noch zweimal mit je 60 ccm ½-normaler Schwefelsäure gründlich gewaschen und schließlich mit 20 ccm einer 10%igen Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt. Dabei entsteht eine recht lästige Emulsion. Um sie zu zerstören, ist es nötig, die gebildete Seife durch Zusatz von einigen Gramm Kochsalz auszuflocken und das Ganze durch eine große Saugnutsche zu filtrieren. Nun läßt sich die Ätherschicht gut abheben, sie wurde nach dem Waschen durch Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand bildete 15 g gut krystallisiertes Rohprodukt = 22,5% der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 60 ccm Alkohol war das Präparat rein und mußte nunmehr zur Gewinnung des α-Monopalmitins vom Acetonrest abgespalten werden. Zu diesem Zweck löst man 5 g der Acetonverbindung in 25 ccm absolutem Äther. Nach Zugabe von 25 ccm konzentrierter wässeriger Salzsäure (D = 1,19), was vorsichtig unter Umschütteln zu erfolen hat, sorgt man durch anfängliche Eiskühlung dafür, daß die Temperatur zwischen 25° und 30° bleibt. Es tritt vorübergehend klare Mischung ein, dann aber erfolgt Trennung in zwei Schichten und gleichzeitig beginnt die Abscheidung von krystallinischen Monopalmitin. Man bewahrt noch 25—30 Minuten bei 20° auf, fügt dann 140 ccm Wasser hinzu und läßt unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde in Kältemischung stehen. Das Mono-

[1]) E. Fischer, A. *301*, 102 (1898). [2]) E. Fischer, l. c. 101.
[3]) E. Fischer und M. Bergmann, l. c., S. 103.
[4]) E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind, B. *53*. 1593 (1920).
[5]) l. c. Seite 1603.

palmitin hat sich nun als voluminöse Masse auf der Flüssigkeit abgeschieden. Es wird ohne weiteres abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu theoretisch. Nach Umkrystallisieren aus Äther Schm. 78—79°.

13. α-Palmito-α′, β-dilaurin[1]**:** 1,6 g α-Monopalmitin werden unter schwachem Erwärmen mit 10 ccm trocknem Chloroform in Lösung gebracht, mit 1,53 g (4 Mol.) Pyridin vermischt und dann unter Eiskühlung portionsweise 2,1 g (2 Mol.) Laurylchlorid zugefügt. Die anfangs klare Lösung entmischt sich nach einiger Zeit und scheidet ein dickflüssiges Öl ab, das jedoch durch Zugabe von ein wenig Chloroform wieder in Lösung gebracht werden kann. Dieselbe Erscheinung tritt noch ein- bis zweimal auf. Nach 24stündigem Stehen bei 35° wird aufgearbeitet und das Triglycerid als blättrige fettige Masse erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es ganz rein, und die Ausbeute beträgt dann 87% der Theorie. Schm. 47—48°.

14. Pentabutyryl-Glucose[2]**:** 1,8 g Glucose werden in Mischung mit 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform bei Eiskochsalzkühlung mit einer Auflösung von 5,8 g Butyrylchlorid in 5 ccm Chloroform unter Umschütteln nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch verbleibt dann einige Stunden in der Kältemischung und dann 3 Tage bei Zimmertemperatur (15—18°), bis alle Glucose verschwunden ist. Hat man vorsichtig gearbeitet, so ist die klare Auflösung danach fast nahezu farblos geblieben. Das Pyridin wird mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, und etwas Buttersäure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung der ätherischen Auflösung des Reaktionsproduktes entzogen. Nach dem Trocknen über Pottasche wird im Hochvakuum destilliert und der Ester als farbloses Öl vom Siedepunkt 228—230° bei 1,5 mm Druck erhalten. Ausbeute 3,5 g.

15. Penta-(pentacetyl-m-digalloyl)-β-glucose[3]**:** Ein Gemisch von 1,25 g scharf getrockneter und fein gepulverter β-Glucose und 20,6 g Pentacetyl-m-digalloylchlorid (5,4 Mol.) werden mit 25 ccm reinem trocknem Chloroform und 6,5 g trocknem Chinolin bei 10—15° auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 Stunden ist der größte Teil gelöst und nach einem weiteren Tag der Zucker bis auf Spuren verschwunden. Nachdem die Lösung noch weitere 2 Tage gestanden hat, wird mit Chloroform verdünnt, durch Schütteln mit stark verdünnter Schwefelsäure das Chinolin entfernt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Die zurückbleibende farblose, blättrig spröde Masse wird viermal in 50 ccm warmen Chloroform gelöst und durch Eingießen in 250 ccm stark gekühlten Methylalkohol wieder abgeschieden. Die völlig farblose, flockige Masse wurde sofort im Vakuumexsiccator und dann bei 100° und 2 mm getrocknet. Sie bildet ein lockeres Pulver, das bei Reiben stark elektrisch wird. Ausbeute 16,7 g oder 87% der Theorie.

16. Penta-(triacetyl-Galloyl)-α-glucose[4]**:** 3,6 g gebeutelte und scharf getrocknete α-Glucose werden mit 38 g Triacetyl-Gallussäurechlorid (6 Mol.), 18 g trocknem Chinolin (etwa 7 Mol.) und 50 ccm trocknem Chloroform bei 18° auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 4 Stunden ist eine klare, goldgelb gefärbte Lösung entstanden, die noch 2—3 Tage bei der gleichen Temperatur stehen bleibt. Zur Entfernung des Chinolins wird sie mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, und schließlich in 300 ccm stark gekühltem Methylalkohol unter Umschütteln in dünnem Strahl eingegossen. Dabei fällt das Reaktionsprodukt teils flockig, teils in klebrigen Massen aus, die schnell ganz hart werden. Nach einigem Aufbewahren in Kältemischung wird abgesaugt, in 50 ccm Chloroform gelöst und die Reinigung durch Eingießen in Methylalkohol einmal wiederholt. Ausbeute nach dem Trocknen bei 78° und 0,1 mm über 90% der Theorie.

Ähnlich wie in dem oben erwähnten Fall der Bildung von Säurechlorid im Schoße der Veresterungsreaktion bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (Seite 500 Beisp. 4) sind von Einhorn[5]) für die Pyridinmethode ebenfalls Beispiele gegeben worden. Einhorn bedient sich dabei der von Th. Kempf gemachten Beobachtung, nach der sich Säurechloride durch Einwirkung von

[1]) l. c., S. 1605. [2]) Heß und Meßmer, l. c.
[3]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1768 (1918).
[4]) E. Fischer und M. Bergmann, l. c., S. 1779.
[5]) Einhorn, J. pr. *1*, 412 (1870).

Phosgen auf Säuren bei höherer Temperatur bilden. Einhorn gibt die berechnete Menge Phosgen, bzw. eine Lösung davon in Toluol in der Kälte zu einer Lösung eines Phenols in Pyridin, die außerdem die berechnete Menge derjenigen Säure enthält, deren Acylverbindung man darzustellen beabsichtigt. Beim Eintropfen in Wasser scheidet sich das Veresterungsprodukt dann entweder direkt ab, oder bleibt im Toluol gelöst. Auf diese Weise wurden die acylierten β-Naphtole von der Acetyl- bis zur i-Valerylverbindung, ferner die Acetyl- und die Formylverbindungen von Eugenol und i-Eugenol dargestellt.

Man kann auch Ester unter Benutzung von Chlorkohlensäureester nach folgender Umsetzung darstellen:

$$R \cdot COOH + \begin{matrix} OR^1 \\ CO \\ Cl \end{matrix} \rightarrow R \cdot CO — O — \begin{matrix} OR^1 \\ CO \end{matrix} + HCl \rightarrow R \cdot CO — OR^1 + CO_2.$$

Die Zwischenprodukte, gemischte Esteranhydride sind dabei auch gelegentlich isoliert worden[1]). R. Otto und W. Otto[2]) haben eine Reihe bekannter Ester auf diese Weise dargestellt.

Die kernsynthetische Darstellung von Estern aus Organimagnesiumhaloiden und Chlorkohlensäureester ist als nicht zu den Veresterungsreaktionen gehörig, an anderer Stelle besprochen (s. u. Kondensation mittels Mg im folgenden Kapitel).

e) Esterdarstellung mittels Diazomethan.

Diazomethan[3]) wird nicht nur zum Alkylieren von Phenolhydroxylen (vgl. Kapitel „Äther, Oxyde, Acetate") benutzt, sondern auch zur Darstellung von Estern:

$$R \cdot COOH + CH_2 : N : N \rightarrow R \cdot COOCH_3 + N_2.$$

Abgesehen von der kostspieligen Beschaffungsweise bietet diese Methode große Vorteile. Man arbeitet in ätherischer Lösung, auch in alkoholischer oder gegebenenfalls in wässerig-alkoholischer Lösung, und hat nach Entfernung des Lösungsmittels unter Umständen sofort den reinen Ester zur Hand.

1. Mellithsäurehexamethylester[4]): 1 g Mellithsäure wird mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan zusammengebracht. Sofort tritt stürmische Stickstoffentwicklung ein. Etwas überschüssiges Diazomethan wird durch verdünnte Schwefelsäure zerstört. Die ätherische Lösung gibt an Soda keine Spur unveränderter Säure ab. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Abdunsten erhält man nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol in einer Ausbeute von 1 g den reinen bei 187—188° schmelzenden Hexaester.

Dieses Beispiel zeigt, daß Ester, die sich nach der Alkoholmethode nicht darstellen lassen, durch Diazomethan spielend gebildet werden. v. Pechmann gewann ebenso den Mesitylencarbonsäuremethylester, den s-Tri-

---

[1]) Vgl. auch D. R. P. 117267, Frdl. *6*, 146.

[2]) R. Otto und W. Otto, B. *21*, 1516 (1888); Ar. *228*, 499 (1890), auch Sulfinsäureester lassen sich ähnlich darstellen; B. *18*, 2493 (1885); vgl. J. Herzog, B. *42*, 2557 (1909) und dazu A. Einhorn, B. *42*, 2773 (1901).

[3]) H. v. Pechmann, B. *27*, 856 (1895).

[4]) H. v. Pechmann, B. *31*, 502 (1898).

brombenzoesäureester. Die Methode besitzt gegenüber der Esterbildung durch Umsetzung von Silbersalz oder Alkalisalz mit Halogenalkyl gelegentlich Vorteile, indem letztere Methode versagt, während mit Diazomethan der Methylester glatt gebildet wird.

2. Phloroglucin-monomethyläther-carbonsäuremethylester[1]: 5 g Carbonsäure werden fein zerrieben, getrocknet und in 100 ccm trocknem Äther verteilt. Dann wird eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 g in 100 ccm) allmählich hinzugefügt, so lange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schließlich ein etwaiger kleiner Überschuß von Diazomethan durch Zugabe von etwas Carbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung werden dann kleine Mengen der Carbonsäure durch Ausschütteln mit Soda entfernt, so daß beim Abdestillieren des Äthers der Ester in farblosen Nadeln rein zurückbleibt. Er wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schm. 114—116°.

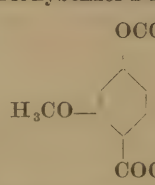
Phloroglucin-monomethyläthercarbonsäure geht beim Versuch, sie durch Methylalkohol und Salzsäure zu verestern unter Kohlendioxydabspaltung in Phloroglucindimethyläther über.

Weitere Beispiele für die Darstellung von Methylestern der Phloroglucincarbonsäure und seiner Kernhomologen vgl. I. Herzig und F. Wenzel, M. *23*, 86ff. (1902).

3. R. Meyer hat vergebens versucht, den normalen Äthylester der Phenylhydrazonmesoxalsäure durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Jodäthyl darzustellen. Statt der verlangten Verbindung erhielt er den sauren Ester. Ohne Schwierigkeit gelingt nach v. Pechmann[2]) die Darstellung des normalen Methylesters mittelst Diazomethan. 1 g des sauren Methylesters rief, in die aus 1 ccm Nitrosourethan bereitete Diazomethanlösung eingetragen, eine lebhafte Reaktion hervor. Als später der Äther abdestilliert wurde, hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, in der die quantitative Bildung des neutralen Esters vorlag. Schm. 61—62° nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol. Ausbeute 1 g.

Von E. Fischer und O. Pfeffer[3]) sind eine Reihe von gegen Alkali und Säuren empfindlichen Estersäuren von Phenolcarbonsäuren recht glatt mit Diazomethan in ihre Methylester übergeführt worden.

4. Methylester der 2.4-Dioxybenzol-2-methyläther-4-carbomethoxy-1-carbonsäure:

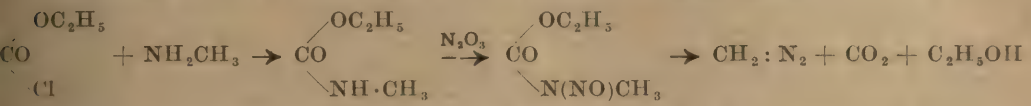


In eine ätherische Lösung von Diazomethan aus 20 ccm Nitrosomethylurethan wurden unter guter Kühlung allmählich 8 g Monocarbonmethoxy-β-resorcylsäure eingetragen, wobei unter heftiger Gasentwicklung sofortige Lösung erfolgte. Die Stickstoffbildung setzte dann bei Zimmertemperatur von neuem, wenn auch viel langsamer wieder ein. Nach 12stündigem Stehen bei 25° wurde die fast farblose Lösung eingeengt, nochmals mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan aus 5 ccm Nitrosomethylurethan versetzt und wieder 12 Stunden bei 25° gehalten. Die noch gelbe Lösung wurde nun von einigen Flocken abfiltriert und unter vermindertem Druck bei möglichst tiefer Temperatur eingeengt, bis eine reichliche Abscheidung von Krystallen (4,5 g) stattgefunden

[1]) J. Herzig und F. Wenzel, M. *22*, 229 (1901).
[2]) v. Pechmann, B. *28*, 858 (1895).
[3]) E. Fischer und O. Pfeffer, A. *389*, 205 (1912).

hatte. Die Mutterlauge hinterließ beim völligen Eindunsten eine halbfeste Masse, aus der durch Abpressen und Waschen mit Äther noch 1,5 g isoliert werden konnten. Mithin betrug die Ausbeute an diesem schon fast reinem Produkt 66% der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert.

Darstellung von Diazomethan. *Für die Darstellung von Diazomethan hat sich bisher immer noch die Vorschrift von v. Pechmann*[1]) *am besten bewährt:*



In einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen wird ein Raumteil Nitrosomethylurethan (mehr als 1—5 ccm wurde nicht auf einmal verarbeitet) nebst einer beliebigen ca. 30—50 ccm betragenden Menge reinen Äthers und 1,2 Raumteile 25%iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt, alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während der bald darauf übergehende Äther ebenfalls gelb gefärbt ist. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Äther farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel ca. 50% von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan; 1 ccm Nitrosoäther liefert 0,18—0,20 g Diazoverbindung.

Wegen der glatten Umsetzung mit Jod:

$$CH_2N_2 + J_2 = CH_2J_2 + N_2$$

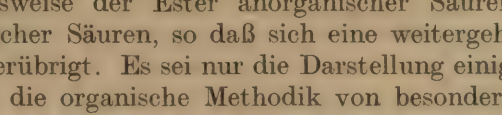
kann eine ätherische Diazomethanlösung glatt mit einer ätherischen Jodlösung titriert werden[2]).

Veresterung einiger anorganischer Säuren.

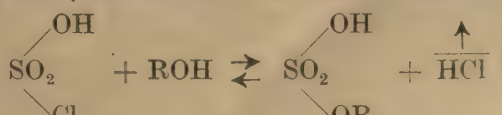
Die Bildungsweise der Ester anorganischer Säuren ist vollkommen analog der organischer Säuren, so daß sich eine weitergehende Detaillierung der Beschreibung erübrigt. Es sei nur die Darstellung einiger wichtiger Ester behandelt, die für die organische Methodik von besonderem Interesse sind. Die Darstellung der Alkylester der Halogenwasserstoffsäuren findet sich im Kapitel „Halogenverbindungen".

a) Schwefelsäureester.

Die sauren Schwefelsäureester bilden sich beim Zusammengehen von Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure nur unvollkommen, da der Vorgang rückläufig ist:



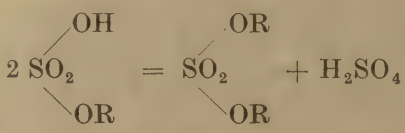
Zur Darstellung von wasserfreier Alkylschwefelsäure benutzt Claesson[3]) daher den Umsatz zwischen Alkohol und Chlorsulfonsäure:



[1]) v. Pechmann, B. *28*, 856 (1895).
[2]) v. Pechmann, B. *27*, 1889 (1894). [3]) Claesson, J. pr. *19*, 246 (1879).

Man kann auch von Schwefelsäureanhydrid und Alkoholen ausgehen[1]), eine Methode, die für die Darstellung von neutralen Estern wichtig ist.

Viel wichtiger als die sauren Schwefelsäureester sind die neutralen Ester der Schwefelsäure: die Dialkylsulfate. Da sie ausgezeichnete Alkylierungsmittel sind, werden sie viel benutzt. Sie entstehen aus den sauren Estern durch Erwärmen:



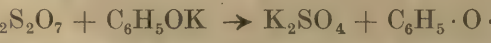
Dimethylsulfat[2]**):** In einem Destillierballon von 200 ccm Inhalt, der 100 g Chlorsulfonsäure enthält, ist mittelst eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ein Thermometer und ein Bulkscher Tropftrichter befestigt, worin sich 27 g wasserfreier Methylalkohol befinden. Das seitliche Ansatzrohr des Destillierballons ist mit einer mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche in Verbindung, und diese wieder mit einem größeren mit Wasser teilweise gefülltem Gefäße, das zum Absorbieren der Salzsäure dient. Der Inhalt des Destillierballons wird mittelst einer Kältemischung auf —10° abgekühlt; man reguliert den Zufluß des Methylalkohols derart, daß die Salzsäureentwicklung nicht zu energisch wird und sich nur geringe Mengen Nebel im Destillierballon bilden. Durch öfteres kräftiges Schütteln mischt man die beiden Flüssigkeiten innig, und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht —5° überschreitet. Nach ungefähr 1½ Stunden ist die Gesamtmenge des Alkohols hinzugefügt, und man erhält auf diese Weise eine fast farblose Methylschwefelsäure, die bei der Destillation bei 20 mm Druck (Ölbadtemperatur 140°) 42—45 g Dimethylsulfat liefert (80—83% der Theorie). Dasselbe wird mit wenig Eiswasser gewaschen, getrocknet, und ist für die meisten Alkylierungszwecke direkt verwendbar.

E. Merck[3]) verfährt für die Darstellung von Dimethylsulfat so, daß er die Methylschwefelsäure, aus Schwefelsäureanhydrid und Methylalkohol in besonders reinem Zustande dargestellt, was für die Gewinnung des Dimethylsulfates wichtig ist, im Vakuum destilliert:

In 10 kg wasserfreien Methylalkohol werden unter guter Kühlung und beständigem Rühren 25 kg Anhydrid langsam eindestilliert und die Operation so geleitet, daß die Temperatur des Gemisches stets unter 0°, am besten zwischen —5° bis —10° bleibt. Das Reaktionsgemisch wird dann am besten direkt im Vakuum destilliert. Ausbeute an reinem Dimethylsulfat 19 kg, d. i. nahezu quantitativ.

Die entsprechende Vorschrift für Diäthylsulfat liefert 50% der Theorie.

Aromatische Phenolschwefelsäureester wie die Phenolschwefelsäure, Kresolschwefelsäure, Pyrogallolmonoätherschwefelsäure u. a. stellt man in Form ihrer Kalisalze nach Baumann[4]) zweckmäßig durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf die Kaliumphenolate dar. Die Reaktion verläuft nach folgender Umsetzung:



Phenolschwefelsaures Kalium: 100 Teile Phenol werden mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 80—90 Teilen Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Teile feingepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählich in dieselbe eingetragen, die Masse unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70° erhalten; alsdann ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95% extrahiert und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystall-

[1]) D. R. P. 77278. [2]) F. Ullmann, A. *327*, 105 (1908).
[3]) E. Merck, Frdl. *6*, 18, D. R. P. 133542 (1901).
[4]) Baumann, B. *11*, 1907 (1878).

blättchen von phenolschwefelsaurem Kalium, das durch Umlösen aus Weingeist gereinigt wird. Ausbeute 25—30% des angewandten Phenols.

v. Bayer[1]) erhielt durch Behandeln einer konzentrierten Lösung von Indoxyl in Kalilauge mit pyroschwefelsaurem Kalium Indoxylschwefelsäure.

b) Salpetersäureester.

Der wichtigste Salpetersäureester ist das Trinitroglycerin, das aus Glycerin und Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure dargestellt wird.

1. Trinitroglycerin[2]**):** Man löst ein Teil Glycerin in drei Teilen Schwefelsäure (66° B) bei 30° und trägt die Lösung hierauf in ein erkaltetes Gemisch von 2,8 Teilen Salpetersäure (48° B) und drei Teilen Schwefelsäure ein. Nach 24 Stunden trennt man das als schweres Öl abgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und Soda und trocknet es mittelst Chlorcalcium oder über Schwefelsäure.

Über andere Darstellungsverfahren siehe M. Hay, B. *18*, Ref. 269 (1885); F. L. Nathan und W. Rintoul, I. Ind. *27*, 193, C. 1908, *2*, 496; C. Göpner, Ch. I. *31*, 576 (1908). Für die Darstellung des Nitroglycerins im großen vgl. Escales, Die Explosivstoffe, Bd. Nitroglycerin und Dynamit, Veit & Co., Leipzig 1908, Seite 71.

In entsprechender Weise lassen sich die primären einwertigen und die zweiwertigen Alkohole sowie die Polyoxyverbindungen, die der Zuckerklasse nahestehen, nitrieren. Sekundäre Alkohole werden leicht zu den Ketonen oxydiert (vgl. Kapitel Oxydieren).

2. Wallach und Schulze[3]) haben den Salpetersäurepropylester durch Behandeln von Propylalkohol mit reinster konzentrierter Salpetersäure erhalten.

2. Propylnitrat. Die zur Darstellung des Esters dienende Salpetersäure hatte ein spez. Gewicht von 1,40 und wurde kurz vor ihrer Verwendung mit Harnstoff (etwa 6 g auf 1 l) bis zum Aufkochen erhitzt, und durch die heiße Flüssigkeit einige Sekunden ein starker Luftstrom getrieben. Ein mit absteigendem Kühler verbundener Destillationskolben von etwa 200 ccm Inhalt wurde nun mit einem frisch bereitetem Gemenge von 25 g dieser Säure mit 15 g n-Propylalkohol beschickt, und nach Hinzufügen von 2—3 g Harnstoff und etwas Talk die Mischung erhitzt, bis das am Destillationsgefäß befestigte, in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 95° zeigte. Dann wurde die Flamme entfernt, und ohne erkalten zu lassen ein frisch bereitetes Gemenge gleicher Volumina Säure und Propylalkohol nachgegossen, schnell zum Sieden erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 105° gestiegen war, wieder, ohne erkalten zu lassen, das Gemisch von Säure und Alkohol nachgegossen usw. Die Operation läßt sich 6—12mal wiederholen. Die vereinigten Destillate werden nun mit Wasser gewaschen. Das n-Propylnitrat scheidet sich dann als dünnflüssiges Öl unter dem Wasser ab. Die getrocknete und rektifizierte Verbindung siedet ohne Zersetzung bei 110,5°.

3. L. Henry[4]) beschreibt die Darstellung des Salpetersäureglykolesters.

4. Will und Lenze[5]) beschreiben die Nitrierung einer großen Zahl von Zuckern und Glykosiden.

5. Auch Alkoholsäuren lassen sich in entsprechender Weise zu Nitroestersäuren verestern[6]).

---

[1]) A. v. Baeyer, B. *14*, 1745 (1881); vgl. auch H. *3*, 256 (1880).
[2]) H. Boutney u. L. Faucher, C. r. *83*, 786 (1876), Bl. [2], *27*, 383 (1877).
[3]) Wallach und Schulze, B. *14*, 421 (1881).
[4]) L. Henry, B. *3*, 530 (1870). [5]) Will und Lenze, B. *31*, 68 (1898).
[6]) L. Henry, *3*, 531 (1870); A. ch. [4], *28*, 428 (1873); Walden, B. *35*, 4363 (1902); B. *36*, 779 (1903); Frankland, Heathcok und Hartle, Soc. *83*, 154 (1903).

c) Salpetrigsäureester.

Die Veresterung mit salpetriger Säure geht außerordentlich leicht vor sich. Baeyer und Villiger[1]) machen darauf aufmerksam, daß selbst in verdünnter, wässeriger Lösung die Esterifizierung so schnell wie Salzbildung erfolgt. Sie erörtern dies besonders für die Darstellung des Benzylnitrits.

1. Benzylnitrit: 10 g Benzylalkohol wurden mit 60 ccm Wasser und 25 g 30%iger Schwefelsäure gemischt und unter Kühlung im Kältegemisch mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das gebildete Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Soda entsäuert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 35 mm ging fast alles bei 80—83° über. Die Zersetzung des Benzylnitrits erfolgt beim Aufbewahren sehr schnell. Ein Zusatz von Seignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei anderen Alkylnitriten.

Wegen ihrer methodischen Bedeutung (als Nitrosierungs- und Oxydationsmittel) sind von den Salpetrigsäureestern Äthylnitrit und Amylnitrit besonders wichtig.

2. Äthylnitrit: Nach Thiele und Eichwede[2]) stellt man dieses gegenüber anderen Vorschriften[3]) vorteilhaft dar, indem man 200 g Natriumnitrit in soviel Wasser löst, daß 150 g Alkohol keine Fällung geben, und indem man bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure in das Gemisch einlaufen läßt, wobei sich das Äthylnitrit in regelmäßigem Strom entwickelt.

3. Amylnitrit: Nach Hilger[4]) leitet man in Amylalkohol, welcher auf 60—70° erwärmt wird, salpetrige Säure, die aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelt wird, ein. Das Destillat wird mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, entwässert und rektifiziert. Sdp. 94—95°.

d) Phosphorsäureester.

Ester der Phosphorsäure bilden sich bei der Einwirkung von Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid auf Alkohole, beim Umsatz mit phosphorsauren Salzen mit Halogenalkylen, bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid mit Alkoholen.

1. **Monomethyl- und Dimethylphopshorsäure.** Nach Cavalier[5]) bildet sich eine Mischung dieser Ester durch Eintragen von Phosphorperoxyd in ein Gemisch von gleichen Volumen Methylalkohol und wasserfreiem Äther. Die entstandenen sauren Ester werden auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze getrennt.

Trimethylphosphat wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberphosphat erhalten.

2. **α-Glycerin-Phosphorsäure.** Um definierte Glycerinphosphorsäureester zu erhalten, haben E. Fischer und Mitarbeiter[6]) zunächst Acetonglycerin mit Phosphoroxychlorid kondensiert und aus der Acetonglycerin-d-phosphorsäure den Acetonrest entfernt.

Zu einer auf —20° abgekühlten Mischung von 15,3 g Phosphoroxychlorid ($^1/_{10}$ Mol.) und 50 ccm trocknem Chinolin werden im Laufe von ½ Stunde 13,2 g Acetonglycerin ($^1/_{10}$ Mol.) in 20 ccm trocknem Chinolin unter dauerndem Umschütteln zugetropft, wobei langsam Chinolin-Hydrochlorid auskrystallisiert. Die Mischung bleibt

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 755 (1901).
[2]) Thiele und Eichwede, A. *311*, 366 (1900).
[3]) Wallach und Otto, A. *253*, 251 (1889).
[4]) Hilger, Ar. (3), *4*, 485 (1874); Witt, B. *19*, 915 (1886).
[5]) Cavalier, Bl. [3], *19*, 883 (1898); C. r. *126*, 1214 (1898); A. ch. [7], *18*, 449 (1899). [6]) E. Fischer und Mitarbeiter, B. *53*, 1616 (1920

1 Stunde bei —20°, wird dann langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, und schließlich in 800 ccm Eiswasser, das mit 70 ccm Schwefelsäure von 25% angesäuert ist, unter Rühren eingegossen. Die entstandene Salzsäure wird mit Silbercarbonat ausgefällt das Chlorsilber über Tierkohle abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Die vom Silbersulfid abgesaugte Flüssigkeit versetzt man mit 100 g fein gepulvertem, krystallisiertem Baryt und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure. Die über Tierkohle abgesaugte Flüssigkeit wird nun unter geringem Druck bei höchstens 40° Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Man schüttelt den farblosen Rückstand mit 800 ccm kaltem Wasser, wobei er sich bis auf Spuren von Bariumcarbonat löst, filtriert und konzentriert das Filtrat im Vakuum bei höchstens 40° Badtemperatur bis auf etwa 120 ccm. Das Baryum-Aceton-glycerin-phosphat scheidet sich dabei in fettig glänzenden Plättchen aus. Man fügt dann langsam 100 ccm Alkohol zu und saugt die Krystallmasse nach dem Abkühlen auf 0° ab. Ausbeute 82% der Theorie. Um aus dieser Verbindung die acetonfreie zu erhalten, wurde mit verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhält dann, in entsprechender Weise aufgearbeitet, die α-Glycerinphosphorsäure in Form ihres Bariumsalzes in 90%iger Ausbeute.

3. Saccharose-monophosphorsäure[1]**:** Man erhält das Calciumsalz dieses Esters, wenn man zu einer eisgekühlten Lösung von 180 g Rohrzucker in 2 l Wasser, in denen 150 g frisch geglühter Ätzkalk abgelöscht und gut suspendiert sind, tropfenweise und unter dauernder Kühlung ein Gemisch von 77 g Phosphoroxychlorid mit 250 ccm trocknem und alkoholfreien Chloroform setzt. Rohrzucker und Ätzkalk müssen in geringem Überschuß vorhanden sein. Das Eintragen des Phosphoroxychlorids muß unter dauerndem Schütteln erfolgen und nimmt ca. 3—4 Stunden in Anspruch. Die Aufarbeitung des Calciumsalzes siehe im Original.

Verseifung und Esterspaltung.

Übersicht.

Entsprechend der oben erläuterten Esterreaktion von Säure und Alkohol kann theoretisch jeder Ester durch Wasser in Säure und Alkohol gespalten werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als „Verseifung", indem man diesen Ausdruck der hier typischen Spaltung von Glycerinestern in Seifen und Glycerin entlehnt. Wir halten uns in unserer Darstellung an die Auffassung, daß der Begriff der Verseifung nur für die Hydrolyse der Ester vorbehalten bleiben soll.

Für den methodischen Gesichtspunkt der Verseifung sind auch hier wieder die dynamischen Verhältnisse der Reaktion zu beachten. Man hat hier die Gleichgewichtseinstellung zwischen Ester und Wasser einerseits, Alkohol und Säure anderseits nach Möglichkeit dahin zu beeinflussen, daß die Bildung von Alkohol und Säure optimal wird, d. h. man wird die Verhältnisse nach Möglichkeit zu erstreben suchen, die für die Veresterung tunlichst zu vermeiden sind. Man muß die Wasserkonzentration groß wählen, man muß die enstandenen Komponenten Alkohol und Säure ihrer gegenseitigen Beeinflussung durch Abscheidung zu entziehen suchen.

Auch für die Methodik der Verseifung ist neben der optimalen Gleichgewichtsverschiebung die Geschwindigkeit der Reaktion von Bedeutung. Dies kann durch Temperaturerhöhung erreicht werden[2]). Man hat gefunden, daß unter geeigneten Umständen die Verseifungsgeschwindigkeit bei einer

[1]) Neuberg und Pollak, Bi. Z. *23*, 515 (1910), vgl. auch E. Fischer und B. Helferich, B. *47*, 217 (1914). [2]) L. Th. Reicher, A. *232*, 107 (1886).

Erhöhung der Temperatur um 10° auf das Zwei- bis Dreifache steigt[1]). Auch bei den Verseifungsreaktionen bedient man sich für die Geschwindigkeitserhöhung anderseits bestimmter Katalysatoren. Auch hier hat man durch umfangreiche Arbeiten Ostwalds[2]) und vieler anderer den katalytischen Einfluß der Wasserstoffionen festgelegt und durch quantitative Messungen die Proportionalität von H-Ionenkonzentration und Verseifungsgeschwindigkeit in vielen Fällen sichergestellt[3]). Die OH-Ionen sind aber für die Verseifung der Ester den H-Ionen überlegen[4]).

So lehrt z. B. der Vergleich der sauren und alkalischen Verseifung des Monoacetins, daß die alkalische Verseifung mit einer ungefähr 4000mal größeren Geschwindigkeit erfolgt[5]). Über die theoretischen Voraussetzungen der OH-Ionen-Wirkung unterrichten die Ausführungen in Nernst „Theoretische Chemie", Enke, Stuttgart, 8.—10. Auflage, 1921, Seite 635.

Die Verseifungsgeschwindigkeit ist bei den einzelnen Körperklassen eine weitgehend verschiedene und stellt auch darin das Gegenstück zur Esterifizierung dar. Die Verschiedenheit erstreckt sich auf jedes einzelne Esterindividuum und hängt auch hier von Konstitutionseinflüssen ab, die man noch lange nicht alle übersieht. Den Untersuchungen von L. Th. Reicher[6]) ist zu entnehmen, daß im großen und ganzen die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung durch Alkali mit der Molekulargröße abnimmt. Aus diesen Arbeiten geht ferner hervor, daß für Ester der einfachen primären Alkohole die Natur des im Ester enthaltenen Alkohols von geringerem Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit ist, als die der im Ester enthaltenen Säuren[7]). Man kann ferner im allgemeinen sagen, daß sich Ester von einwertigen Alkoholen schwerer verseifen lassen als Ester von mehrwertigen Alkoholen. Man kann auch erkennen, daß eine Tendenz leichterer Verseifbarkeit für Ester tertiärer und sekundärer Alkohole gegenüber solcher primärer Alkohole besteht. Man kann sicher sagen, daß sich Ester aromatischer Carbonsäuren, die in beiden Orthostellungen substituiert sind, schwer verseifen lassen, und ist vielleicht mit Preiswerk[8]) berechtigt, diese Fälle dem allgemeinen Gesichtspunkt unterzuordnen, nach dem für die Veresterung wie für die Verseifung diejenigen Wasserstoffatome eine Bedeutung haben, die bei aliphatischen Verbindungen sich an dem die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom befinden, bei aromatischen Verbindungen in Orthostellung zur Carboxylgruppe stehen.

Nach Versuchen von E. Hjelt[9]) nimmt bei zweibasischen Säuren die

---

[1]) Ubbelohde-Goldschmidt, Handbuch der Öle und Fette, III. Bd., S. 324, Hirzel, Leipzig 1910.

[2]) Ostwald, J. pr. [2], *28*, 449 (1883); Trey, J. pr. [2], *34*, 353 (1886); R. Löwenherz, Z. ph. C. *15*, 389 (1894).

[3]) Über Ausnahmen vgl. R. Wegscheider, B. *52*, 235 (1919).

[4]) L. Th. Reicher, A. *228*, 260 (1885).

[5]) L. Ubbelohde und F. Goldschmidt, Handb. der Öle und Fette, III. Bd., S. 384. Hirzel, Leipzig 1910.

[6]) L. Th. Reicher, A. *228*, 257 (1885), sowie A. de Hemptinne, Z. ph. C. *13*, 561 (1894); R. Löwenherz, Z. ph. C. *15*, 395 (1894).

[7]) Vgl. auch Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. III, S. 384.

[8]) Preiswerk, H. c. A. *2*, 647 (1919).

[9]) E. Hjelt, B. *31*, 1846 (1898).

Verseifungsgeschwindigkeit mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt bzw. Entfernung der Carboxyle voneinander stetig ab.

Wir wissen schließlich, daß die Verseifungsgeschwindigkeit optischer Antipoden verschieden ist[1]).

Wenn sich so auch im Laufe der Zeit bestimmte Regeln für die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern erkennen ließen, so muß man letzten Endes doch jeden einzelnen neuen Fall besonders prüfen und für ihn das Optimum der Verseifungsgeschwindigkeit erproben. Dementsprechend haben sich auch hier weitgehende Modifizierungsmöglichkeiten der Verseifungsreaktion herausgebildet, bei denen die Löslichkeit des zu verseifenden Esters in dem Verseifungsmedium Anpassung finden kann. So verfügt man über eine große Reihe von Verfahren, von denen sich die wichtigsten durch folgende Zusammenstellung wiedergeben lassen:

A. ohne Katalysatoren;
B. mit Katalysatoren;
   a) durch Zusatz von Säuren in wässerigen Lösungen;
   b) durch Zusatz von Säuren in anderen Lösungen;
   c) durch Zusatz von Alkalien in wässerigen Lösungen;
   d) durch Zusatz von Alkalien in anderen Lösungen;
   e) durch Zusatz von Salzen;
   f) durch Zusatz von Enzymen in wässerigen und anderen Lösungen.

Ähnlich wie der Aufbau von Estern auch erfolgen kann, ohne von der freien Säure und dem entsprechenden Alkohol nach der allgemeinen Esterifizierungsgleichung auszugehen, sondern von Umwandlungsprodukten von Säure und Alkohol (vgl. das Kapitel Verestern unter IIa, b, c, d) kann man einen Ester auch direkt in Umwandlungsprodukte des ihn zusammensetzenden Alkohols und Säure spalten. So zerlegen absolute Halogenwasserstoffsäure in folgender Weise:

1. $$R \cdot COOR^1 + HX = RCOOH + XR^1$$
   X = Halogen.

Von der Umsetzungsmöglichkeit zwischen Ester und Säureanhydrid:

2. $$R \cdot COOR^1 + \begin{matrix} R^2 \cdot CO \\ R^2 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow R^2 \cdot COOR^1 + \begin{matrix} R \cdot CO \\ R^2 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

macht man methodisch m. W. keinen Gebrauch.

Ammoniak, meist in alkoholischer Lösung verwendet, spaltet:

3. $$R \cdot COOR^1 + NH_3 = R \cdot CONH_2 + R^1OH.$$

Die auf diese Weise entstandenen Säureamide lassen sich durch Wasser mit und ohne Zusätze in Ammoniak und Säure zerlegen, so daß man auf diesem Umwege von einem Ester zu der ihr zugehörigen Säure gelangen kann (Näheres vgl. das Kapitel Carboxylgruppe).

Natriumalkoholat setzt in folgender Weise um:

4. $$R \cdot COOR^1 + NaOR^2 \rightarrow R \cdot COOR^2 + NaOR^1.$$

---

[1]) Marckwald und Mc. Kenzie, B. *34*, 469 (1901).

Diese Reaktion hat eine wesentliche Bedeutung bekommen. Sie wird in Lösungen des dem Alkoholat zugrunde liegenden Alkohols ausgeführt. Es wurde erkannt, daß das Alkoholat die Rolle eines Katalysators spielt, so daß die Reaktion letzten Endes auf die Wechselwirkung zwischen Ester und Alkohol zurückzuführen ist. Die Reaktion wurde als rückläufig erkannt.

$$R \cdot COOR^1 + R^2OH \rightleftarrows R \cdot COOR^2 + R^1OH.$$

Die Wirkungsweise des Natriumalkoholates könnte etwa durch Aufspaltung und Regenerierung nach Art folgender Umsetzungen gedeutet werden:

$$R \cdot COOR^1 + NaOR^2 \rightleftarrows R \cdot COOR^2 + NaOR^1$$
$$NaOR^1 + HOR^2 \rightleftarrows NaOR^2 + R^1OH.$$

Nachdem Claisen beobachtet hat, daß Ester und Alkoholat Additionsverbindungen liefern, könnte folgende strukturmechanische Anordnung geltend gemacht werden:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OR^1 \end{matrix} + NaOR^2 \rightleftarrows R \cdot C\begin{matrix} \diagup OR^2 \\ -ONa \\ \diagdown OR^1 \end{matrix} \rightleftarrows R \cdot C\begin{matrix} \diagup OR^2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{matrix} + NaOR^1.$$

Wir glauben, daß dies nicht zutrifft, sondern daß wir hier viel wahrscheinlicher ähnliche Verhältnisse vor uns haben, wie sie Pfeiffer für die Wasserstoffionen formulierte und wie sie sich analog für die Hydroxylionen formulieren lassen. Das letzte Wort ist für diese Deutungen indessen noch nicht gesprochen.

Die Möglichkeit dieser Umsetzung führt uns also zu einer Esterspaltung, die unmittelbar von einem gegebenen Ester zu einem Ester mit neuem Alkoholradikal führt. Man bezeichnet diesen Vorgang als „Umesterung" oder auch gelegentlich als Alkoholyse. Purdie fand, daß solche Verdrängungsreaktionen allgemein außerordentlich leicht außer durch Natriumalkoholat auch durch Kaliumcarbonat, oder auch durch Borax oder Chlorzink katalysiert werden. Auch Säuren und schließlich auch neuerdings ein Enzym sind für die Umesterung benutzt worden, so daß diese Reaktion für die Methodik der Esterbildung und Esterzerlegung eine der bedeutungsvollsten auf diesem Gebiete geworden ist.

Verseifung.

A. Ohne Katalysatoren.

Die Verseifung von Carbonsäureestern durch Wasser ohne Zusätze verläuft selten glatt. Für einzelne Körperklassen kommt indessen diese Art der Verseifung als Methode in Betracht. Es sind vornehmlich Aminosäuren und Oxysäuren, die sich so aus ihren Estern gelegentlich bereiten lassen.

1. Ameisensäureäthylester wird im Gegensatz zu Essigsäureäthylester und anderen Estern der Ameisensäure durch Kochen mit Wasser schnell verseift.

2. Zur Verseifung des Leucinäthylesters kocht E. Fischer[1]) mit der 20fachen Menge Wasser am Rückfluß bis zur klaren Auflösung und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Beim Eindampfen scheidet

[1]) E. Fischer, B. *34*, 445 (1901).

sich das Leucin krystallinisch aus. Ausbeute quantitativ. Ebenso wird der Alaninäthylester, Glykokollester, Sarkosinester u. a. gespalten. Der zweibasische Asparaginsäureäthylester erleidet dagegen durch Kochen mit Wasser kompliziertere Umsetzung. Für eine glatte Verseifung verwendet man Barytwasser[1]).

3. Auch cyclische Aminosäuren, in denen der Stickstoff alicyclisch gebunden ist, lassen sich durch Wasser verseifen. A. Einhorn und A. Meyenberg[2]) verseifen Hexahydroanthranilsäureäthylester quantitativ durch Erwärmen in der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad.

4. Auch wichtige Alkaloide und ihre Abbauprodukte, die Carboxalkylgruppen besitzen, werden bereits durch warmes Wasser in Aminosäure und Alkohol gespalten. Dies zeigte Einhorn für das Cocain[3]), das durch 10stündiges Erhitzen mit überschüssigem Wasser quantitativ in Benzoylecgonin und Methylalkohol zerfällt. Ähnlich verseifen A. Einhorn und B. Rassow[4]) Dioxyanhydroecgoninmethylester.

5. Die Alkaloide Arecolin und Guvacolin lassen sich schon durch Kochen mit Wasser in Methylalkohol und alicyclische Aminosäure zerlegen.

6. dl-Tropinsäuredimethylester wird nach Willsätter[5]) durch 10stündiges Kochen mit überschüssigem Wasser verseift, ähnlich N-Dimethylanthranilsäureester.

7. Gelegentlich können auch bei Verseifungsreaktionen mit Wasser unter schärferen Bedingungen bei empfindlichen Körpern außer der Verseifung noch andere Veränderungen erfolgen, wie dies außer bei dem oben erwähnten Asparaginsäureester z. B. auch für N-Methylpyrrolidin-$\alpha\alpha$-dicarbonsäurediäthylester durch Willstätter und Ettlinger[6]) gefunden wurde, die den Ester durch Erhitzen mit Wasser auf 160° in Einschlußröhren aus widerstandsfähigstem Glase in N-Methylpyrrolidin-α-Carbonsäure (Hygrinsäure) umwandelten.

8. Glykolester, Milchsäureäthylester, ferner Oxybuttersäureäthylester werden durch Wasser sofort verseift[7]). Leicht werden auch die Glykolsäureester verseift, deren Alkoholgruppe durch eine Säure verestert ist. Also z. B. Benzoylglykolsäure, die beim Kochen mit Wasser glatt in Benzoesäure, Glykolsäure und Alkohol zerfällt[8]).

Es sei hier auch hervorgehoben, daß man beim Umkrystallisieren von Estern aus Wasser beachten muß, daß gelegentlich schon hierbei Verseifung eintritt. So kann man das Acetat des Triphenylcarbinols aus diesen Gründen mit Wasser nicht in Berührung bringen.

9. Man hat auch Verfahren ausgearbeitet[9]), nach denen man Fette mit Wasser ohne Zusatz bei höherer Temperatur unter Druck verseift, doch soll die Spaltung ein technisches Interesse nicht besitzen[10]).

---

[1]) l. c., S. 453.

[2]) A. Einhorn und A. Meyenberg, B. *27*, 2470 (1894), vgl. D. R. P. 82 441, Beisp. III. [3]) A. Einhorn, B. *21*, 48 (1888).

[4]) A. Einhorn und B. Rassow, B. *25*, 1397 (1892).

[5]) R. Willstätter, B. *28*, 3279 (1895).

[6]) Willstätter und Ettlinger, A. *326*, 122 (1902).

[7]) A. *197*, 7, 12, 15 (1879). [8]) A. *208*, 274 (1881).

[9]) Tilghman, D. *138*, 122 (1854); Berthelot Droux, Les produits chimiques. Paris 1878, S. 81; Wilson und Gwynne, Engl. Patent vom 28. XII. 1843.

[10]) Ubbelohde-Goldschmidt, III, S. 135.

B. Mit Katalysatoren.

a) Mit Säurezusatz.

Für die Verseifung mit Säuren kommen in Frage die Mineralsäuren, einschließlich der schwefligen Säure, sowie niedere Fettsäuren und aromatische Sulfosäuren. Als Reaktionsmedium kommt im allgemeinen Wasser in Betracht, doch werden für empfindliche Stoffe gelegentlich Aceton, wasserhaltiger Äther, sowie auch Emulsionen benutzt. Ähnliche Zusätze sind auch mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse des in Frage stehenden Objektes zu machen. Wenn Bedenken vorliegen, einen Ester auf alkalischem Wege zu verseifen, so wird man ihn in wässeriger Lösung oder Suspension mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandeln, ihn entweder bei Zimmertemperatur stehen lassen, oder schütteln oder in den meisten Fällen am Rückfluß kochen. Auch wird mit konzentrierten Säuren verseift. Hier ist indessen der Verlauf der Reaktion meistens nicht so, wie es durch das Schema auf Seite 480 dargestellt ist, sondern hier spielen Reaktionsmechanismen eine Rolle, wie sie z. B. S. 488 dargestellt sind.

Man kann im allgemeinen sagen, daß die katalytische Wirkung mit den Dissoziationsgraden der Säure steigt und daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Man wird also in gewissen Konzentrationsbereichen den stärksten Säuren auch die größte Verseifungsgeschwindigkeit zusprechen können.

1. Hofacker und Kehrer[1]) verseifen die Ester einer symmetrischen Acetonylacetondiessigsäure

$$(ROOC \cdot CH_2)CH_2 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_2 — (CH_2 — COOR)$$

durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Säure scheidet sich nach dem Abdampfen von überschüssiger Salzsäure krystallinisch ab.

2. Nietzki und Moll[2]) verseifen Dinitro-diacetyl-brenzkatechin glatt, indem sie es in kalter konzentrierter Schwefelsäure lösen, und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausfällen.

3. Besondere Schwierigkeiten für die Verseifung bereiten die zusammengesetzten Säureester, von dem Typus $[RCO] \cdot O — CH — COOR_1$, wenn man beabsichtigt, die Säuregruppe $COOR_1$ zu verseifen, ohne daß gleichzeitig die Esterbindung $[R \cdot CO]O$ — gespalten wird. So spaltet sich z. B. von vielen anderen der Salicysäureglykolester[3]) mit Alkali leicht in Benzoesäure, Glykolsäure und Alkohol. Nach dem D. R. P. 125988 kann man die Verseifung des Salicylsäureglykolesters einheitlich und quantitativ zur Salicylsäure gestalten, wenn man alkalisch bei tiefen Temperaturen arbeitet. Das D. R. P. 125989 sieht vor, daß die Verseifung gut auch mit 80%iger oder 25%iger Salzsäure bei ca. 40°, mit Essigsäure zweckmäßig bei 100° erfolgt.

4. Dies gilt ebenso für die analogen Ester mehrwertiger Alkohole und Zucker. Körper vom Typus

$$\begin{array}{l} H \cdot C — O — CO — R — O \cdot CO \cdot R^1 \\ H \cdot C — O — CO — R — O \cdot CO \cdot R^1 \\ H \cdot C — O — CO — R — O \cdot CO \cdot R^1 \end{array}$$

[1]) Hofacker und Kehrer, B. *28*, 920 (1895).
[2]) Nietzki und Moll, B. *26*, 2183 (1893). [3]) Senff, A. *208*, 276 (1881).

in denen die mehrwertige Alkoholkomponente α- oder β-Glykose ist, liegen nach Emil Fischers Arbeiten in den natürlich vorkommenden Tanninen vor. Bei ihrer Erforschung ist die Methodik der Verseifung von Fischer und Mitarbeitern sehr verfeinert worden. Die Verseifung am Zuckerrest erfolgt durch verdünnte Säuren, wobei es möglich ist, die Zuckerkomponente wenigstens teilweise zu erhalten. Diese würde bei alkalischer Verseifung ihrer Zerstörung kaum entgehen. Für die Tannine und ihre Analogen bedeutet R ein aromatisches Radikal, R_1 ebenfalls ein aromatisches Radikal, ein aliphatisches Radikal oder eine Alkoxylgruppe. Durch gelinde alkalische Verseifung ist es möglich, die Carboxalkylgruppen bzw. die Acetylgruppen abzuspalten, und die bei saurer Verseifung sich lösenden Esterbindungen zwischen Zucker und aromatischem Rest zu erhalten (siehe unter b, S. 526).

Hydrolyse von Tannin[1]. Eine Tanninmenge, die 10 g Trockensubstanz entspricht, wird mit 100 ccm 5%iger Schwefelsäure in einem Kolben aus Jenaer Resistenzglas am Rückfluß in siedendem Wasser erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die von Anfang an hellbraune Flüssigkeit sich dunkler zu färben, und ist zu Ende der Operation ganz undurchsichtig. Bleibt die abgekühlte Lösung jetzt 12 Stunden im Eisschrank, so scheidet sich der größere Teil der Gallussäure als tiefdunkle Krystallmasse ab. Aus dem wesentlich helleren Filtrat fällt man nun in der Hitze die Schwefelsäure genau durch eine heiße Lösung von Bariumhydroxyd, wobei jeder Überschuß der Base zu vermeiden ist. Das stark eingeengte Filtrat gibt eine zweite Krystallisation von Gallussäure. Um letztere möglichst vollständig zu gewinnen, wird die konzentrierte Mutterlauge dreimal mit je 30 ccm Essigsäure ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser sorgfältig gewaschene Essigäther hinterläßt beim Verdampfen einen Syrup. Wird dieser mit wenig warmen Wasser aufgenommen, so entsteht bei längerem Stehen in der Kälte eine dritte Krystallisation von Gallussäure. Die Mutterlauge gibt beim Ausäthern und späteren Umkrystallisieren des Extraktes eine vierte, sehr kleine Krystallisation. Der Zucker befindet sich in der ersten mit Essigäther behandelten Mutterlauge und dem Waschwasser, mit dem der Essigätherauszug behandelt war. Über seine Isolierung vgl. die Originalmitteilung.

In genau derselben Weise läßt sich die Hydrolyse der synthetischen Penta-Digalloyl-β-glykose durchführen[2]).

5. 1,2,4-Triacetyl-trioxynaphtalin verseift man nach Thiele und Winter[3]) zweckmäßig durch Salzsäure in alkoholischer Lösung, wenn man z. B. 20 g des Triacetats in der eben nötigen Menge Alkohol löst, 10 ccm Salzsäure hinzugibt, und im Kohlensäurestrom am Rückflußkühler solange kocht, bis eine Probe sich in Wasser völlig klar löst. Zur Isolierung verdünnt man mit Wasser, schüttelt möglichst schnell mit Essigäther aus (das Trioxynaphtalin ist sehr oxydabel) und konzentriert. Der krystallisierende Rückstand wird auf Ton abgestrichen und umkrystallisiert. Es ist hier sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine im Abschnitt II behandelte Umesterung im sauren Medium handelt. Thiele und Winter bemerken allerdings nichts über die Entstehung von Essigäther während der Reaktion. Die Autoren haben diese Art der Verseifung noch auf andere ähnliche Phenolacetate mit Erfolg angewendet.

6. Emil Fischer und Bergmann[4]) übertragen die Methode auf acetylierte Phenolcarbonsäuren und verfeinern sie dadurch, daß sie nicht in der Wärme arbeiten, sondern kalt.

[1]) Emil Fischer und Karl Freudenberg, B. *45*, 923 (1912).
[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1772 (1918).
[3]) Thiele und Winter, A. *311*, 346 (1900).
[4]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 833 (1919).

Verseifung von Acetylsalicylsäure. Eine Lösung von 5 g in 50 ccm Methylalkohol wurde mit 5 ccm konzentrierter wässeriger Salzsäure (D = 1,19) versetzt, und das Gemisch 4—5 Stunden bei 18° aufbewahrt. Als jetzt nach Zusatz von 100 ccm Wasser der Methylalkohol unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur zum größeren Teil verdampft wurde, schied sich die entstandene Salicylsäure in reinem Zustande aus. Ausbeute 3,2 g oder 84% der Theorie.

Ebenso wurde Triacetylgallussäure mit 85% der Theorie zu Gallussäure verseift.

7. Penta-m-digalloyl-β-Glykose erhalten dieselben Autoren[1]) aus der völlig acetylierten Verbindung, bei Zusatz von Aceton in glatter Reaktion.

Verseifung von Pentaacetyl-m-galloyl-β-Glukose. 5 g Acetylkörper werden in 50 ccm Aceton bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 7 ccm wässeriger Salzsäure versetzt, und die zunächst erfolgende amorphe Fällung durch ½stündiges Schütteln zum Verschwinden gebracht. Man bewahrt noch 24 Stunden bei 15—20° auf, verdünnt dann mit etwas Wasser, versetzt unter Kühlung und dauerndem Umschütteln mit 75 ccm n-Natronlauge und verdampft Aceton und Methylalkohol unter stark vermindertem Druck zum größten Teil. Dabei scheidet sich der Gerbstoff als braune zähe Masse ab, die noch besonders gereinigt wird. Ausbeute 2,8 g.

8. Der Essigsäureester des o-Nitrobenzylalkohols[2]) läßt sich befriedigend durch rückfließendes Kochen in verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) verseifen. Der entsprechende Benzoesäureester war unter gleichen Bedingungen völlig unangegriffen geblieben. Beim Arbeiten im Bombenrohr erfolgte Verkohlung. Glatt spaltet sich der Benzoeester durch konzentrierte alkoholische Kalilauge, wobei die Benzoylgruppe als Benzoesäureester austritt (vgl. Kapitel II, Umestern). Auch bei den entsprechenden Aminoestern des Benzylalkohols erkennt man das verschiedene Verhalten bezüglich der Verseifbarkeit zwischen Acetyl- und Benzoesäureester.

9. Über die Verseifbarkeit von substituierten Bernsteinsäureestern liegen mancherlei hierher gehörige Beobachtungen vor[3]). Nach Auwers[4]) läßt sich der Tetramethylbernsteinsäuredimethylester durch Kochen mit alkoholischem Kali nur schwer verseifen; ohne Schwierigkeit vollzieht sich aber die Verseifung durch Kochen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure. Aus den Arbeiten von Bischoff geht hervor, daß auch dreibasische substituierte Bernsteinsäuren (Kondensationsprodukte aus Natriummethylmalonester und α-Brombuttersäureester) zweckmäßig durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift werden. Nur gelegentlich bei den benzylsubstituierten Estern wird alkoholische Kalilauge benutzt.

10. Mit Vorteil lassen sich die Fette bei Gegenwart von Säuren verseifen, und man benutzt diese Art der Spaltung im Betriebe vornehmlich für die Stearinkerzenfabrikation. Man spaltet die Fette mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die eigentliche Verseifung erfolgt im allgemeinen erst durch das Kochen bei Wasserzusatz, während die vorhergehende Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure dies in besonderer Weise vorbereitet[5]). Es bilden sich aus den ungesättigten Fettsäuren Sulfosäuren[6]), die beim Verkochen für die Emulgierung einen günstigen Einfluß haben. Denn da die Verseifung nicht im

[1]) l. c., S. 834. [2]) Paal und Bodewig, B. *25*, 2963 (1892).
[3]) Bischoff und Mitarbeiter, B. *23*, 647, 653 (1890); A. *214*, 57 (1882).
[4]) Auwers, A. *292*, 180 (1896).
[5]) Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. III, S. 151ff.
[6]) Geitel, J. pr. *37*, 53 (1888).

homogenen System verläuft, so ist für die Reaktionsgeschwindigkeit die Emulgierung von großer Bedeutung. Bei der Ausarbeitung der technischen Fettspaltungen ist auf dieses Moment nachdrücklich Wert gelegt worden (siehe unten Twitchell-Spaltverfahren). Die saure Fettverseifung hat den Vorteil, daß in der ersten Phase der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die für die Stearinkerzenfabrikation unbrauchbaren niederschmelzenden ungesättigten Säuren sulfuriert werden, und beim Verkochen in der zweiten Phase in die höher schmelzende Oxyfettsäure bzw. Isoölsäure übergehen. Ein Nachteil des sauren Spaltverfahrens liegt in der Minderwertigkeit des entstehenden Glycerins, da dieses durch die konzentrierte Schwefelsäure während der ersten Spaltungsphase eine teilweise Veränderung erleidet.

Fette lassen sich auch durch Salzsäure verseifen. Da hier aber die emulgierende Wirkung der Sulfosäuren fehlt, erfolgt die Verseifung langsamer[1]).

11. Eine größere Anzahl von Alkaloiden, die Esternatur haben, sind durch Kochen mit Säuren verseift worden. So z. B. das Tropacocain, das durch Liebermann[2]) mit heißer Salzsäure in Benzoesäure und Tropin gespalten wurde. Cocain[3]) zerfällt als Doppelester beim Kochen mit konzentrierten Mineralsäuren in Benzoesäure, Ecgonin und Methylalkohol.

12. Für die saure Verseifung wird mitunter verdünnte und konzentrierte Essigsäure für leicht laufende Spaltungen von Vorteil sein. Es wurde bereits erwähnt, daß Salicylglykolsäureester durch 50%ige Essigsäure verseifbar ist. Heller[4]) verseift acetylierte Phenolverbindungen durch Kochen mit Eisessig.

13. Gelegentlich wird auch verdünnte Salpetersäure benutzt. So teilt Schmiedeberg[5]) mit, daß die Verseifung der Chondroitinschwefelsäure am besten mit 3%iger Salpetersäure bewirkt wird, weil Schwefelsäure und Salzsäure zur Bildung brauner kaum entfernbarer Nebenprodukte Veranlassung geben.

14. Das Patent von Stein, Bergé und de Roubaix[6]) sieht die Verseifung von Fetten im Druckautoklaven mit schwefliger Säure vor, wobei die Fette glatt in Säure und Glycerin gespalten werden. Das Verfahren soll aber eine technische Bedeutung nicht erhalten haben.

15. Die Verseifung mit aromatischen Sulfosäuren ist durch die Fettindustrie eingeführt worden. Nachdem bekannt ist, daß beim sauren Fettspaltungsverfahren mit Schwefelsäure entstehende Sulfosäuren für die Spaltungsgeschwindigkeit als Emulsionbildner von großer Bedeutung sind, hat E. Twitchell[7]) fertig gebildete Sulfosäuren dem Verseifungsansatz zugesetzt. Er benutzte dazu das ölige Reaktionsprodukt, das bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf eine Lösung von Ölsäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff (Benzol, Naphtalin) oder in Phenol entsteht und für das von Twitchell[8]) eine Zusammensetzung folgender Art vorgesehen ist: $C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$. Neben der emulgierenden Wirkung

[1]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, Seite 45. [2]) Liebermann, B. *24*, 2336 (1891).

[3]) Lossen, A. *133*, 351 (1865). [4]) Heller, Diss., Marburg 1904, S. 21.

[5]) Schmiedeberg, A. Pth. *28*, 355, 380 (1891).

[6]) D. R. P. 61329. [7]) E. Twitchell, D. R. P. 114491 (1898).

[8]) Twitchell, Am. *27*, 22 (1899); *28*, 196, vgl. auch Seifenfabrikant *26*, 954 (1906); vgl. auch Am. *29*, 566 (1907); Augsburger Seifensieder-Zeitung *34*, 161 (1907); Lewkowitsch, Bd. II, S. 642; Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. III, 34.

dieser Verbindungen hat sich nun aber auch durch Untersuchungen von Twitchell in homogener Lösung am Triacetin gezeigt, daß die sulfoaromatische Fettsäure, z. B. Naphtalin-Stearin-Sulfosäure von gleichstarker spaltender Wirkung ist, wie z. B. Salzsäure, so daß die Twitchellschen Säuren gleichzeitig auch als Katalysatoren wirken, und ohne Zusatz einer Mineralsäure benutzt werden können, was von großem Vorteil ist.

Geschmolzenes Fett oder Öl wird mit 1% einer derartigen sulfoaromatischen Fettsäure und 50% Wasser 12—20 Stunden im offenen Gefäß durch einströmenden Dampf gekocht. Die farblose wässerige Schicht enthält das Glycerin, die Fettsäuren haben sich darauf abgeschieden[1]).

16. Sudborough und Thomas[2]) haben gelegentlich für Verseifung von Acetylderivaten bei quantitativen Acetylbestimmungen 10%ige Lösung von Benzolsulfosäure empfohlen, an deren Stelle auch eine der Naphtalinsulfosäuren treten kann.

b) Mit Alkalizusatz.

Für die alkalische Verseifung gelten ähnliche Gesetze wie für die saure Verseifung. Die Wirkungsweise des Alkalis wächst mit seinem Dissoziationsgrade, und so haben wir auch hier die Proportionalität von Stärke der Base und Verseifungsgeschwindigkeit. In diese Beziehung sind alle möglichen Basen von den schwächsten organischer Natur bis zur starken Kali- und Natronlauge gezogen worden.

Reicher und später Ostwald haben für die Verseifungsgeschwindigkeit die Stärke der verschiedenen in Betracht kommenden Basen bestimmt, die sich nachfolgend ihrem Grade nach ordnen lassen:

	k
Kaliumhydroxyd	2,298
Natriumhydroxyd	2,307
Lithiumhydroxyd	—
Talliumhydroxyd	—
Calciumhydroxyd	2,285
Strontiumhydroxyd	2,204
Bariumhydroxyd	2,144
Ammoniumhydroxyd	0,011.

Dabei können wir mit Nernst[3]) k als diejenige Zahl charakterisieren, die uns die Anzahl Mole eines und desselben Esters angibt, die in einer Minute verseift würden, wenn in 1 Liter 1 Mol Ester und 1 Mol Base aufeinander reagierten, und man eine Vorrichtung träfe, welche die entstandenen Reaktionsprodukte aus dem Systeme immer wieder entfernte, und die umgesetzte Menge des Esters und der Base immer wieder ersetzte.

Von allen Möglichkeiten machen wir für die Verseifungsmethodik Gebrauch. Im allgemeinen wird die alkalische Verseifung in wässeriger Lösung mit Kalilauge, Natronlauge und Bariumhydroxyd ausgeführt. Man griff früher, als die organisch-chemische Methodik noch auf eine gewisse Brutalität eingestellt war, gern zu dem stärksten Mittel, zur siedenden Kali- oder Natronlauge. Man verseift heute milder, man arbeitet in der Kälte

[1]) D. R. P. 114491.
[2]) Sudborough und Thomas, Pr. R. S. *21*, 88 (1905); Soc. *87*, 1752 (1905).
[3]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 633, 8.—10. Auflage 1921.

und kocht auch nicht gleich, wenn der Ester im Verseifungsmedium nicht löslich ist, stundenlang am Rückfluß, sondern schüttelt bei Zimmertemperatur auf der Maschine. Nur im Notfall, wenn die milderen Mittel versagen, greift man zu den stärkeren. Zur Erhöhung der Löslichkeit wird Alkohol zugesetzt. Man verseift auch mit wasserfreien Auflösungen der Ätzalkalien in Alkohol. Die letzteren Mittel wirken oft sehr schnell. Da in Alkohol die Dissoziation der Ätzalkalien wässeriger Auflösung gegenüber weit zurückgedrängt ist, so ist nicht immer gesagt, daß derartige Veresterungen einem Mechanismus gehorchen, wie er für die wässerigen Lösungen oben erörtert wurde. In diesen Fällen wird oft Umesterungsreaktion in Frage stehen, wie dies weiter unten ausgeführt ist.

Alkoholisches Alkali kann zumal in der Wärme neben der Verseifung noch andere Veränderungen des Versuchsobjektes Isomerisierung auslösen, worauf gegebenenfalls zu achten ist. Bei der Verseifung von Nitroestern vermeidet man Alkali tunlichst, weil dieses auf die Nitrogruppe einwirkt.

Bei Verseifungsoperationen im kochenden wässerigen Alkali kann das Schäumen lästig werden. Bei kleineren Mengen empfiehlt es sich daher im Einschlußrohr zu arbeiten. Ist dies nicht angängig, so empfiehlt es sich unter Umständen einen 10%igen Alkoholzusatz zu machen, durch den das Schäumen gemäßigt wird.

1. Über die Verseifung von Essigsäureäthylester mit wässerigem Alkali liegen viele Untersuchungen vor, die zum Teil den Ausbau unserer Kenntnisse über Verseifungsvorgänge veranlaßt haben[1]). Die Verseifungsgeschwindigkeit wird durch Basen der durch Säuren gegenüber erheblich heraufgesetzt.

Bei Estern der höheren Fettsäuren nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit ab. Man wird jedoch zumal im unteren Teil der Reihe in der Methodik nicht sonderlich abweichen müssen.

2. Variationen treten bei Estern von zwei- und mehrbasischen Estern auf. Man kann eine Estergruppe verseifen und erhält die sauren Estersäuren, man kann beide Estergruppen verseifen. Man stellt den Malonsäuremonoäthylester in folgender Weise dar[2]): Man versetzt die Lösung von 25 g Malonsäurediäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von 8,7 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absolutem Alkohol, läßt stehen, bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden ist, kocht auf und filtriert heiß. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz des Monoäthylester aus. Dieses zerlegt man in konzentrierter, wässeriger Lösung durch Salzsäure unter Kühlung. Kp. 147°.

Dasselbe Verfahren führt auch bei den neutralen Estern der substituierten Bernsteinsäuren zum Ziel.[3])

Methylmalonsäureester wird halbseitig zweckmäßig mit sehr verdünnter Kalilauge bei niedriger Temperatur verseift[4]). A. Michael[5]) nimmt an, daß diese Spaltung nicht als eine normale Verseifung aufzufassen ist,

[1]) Wardar, B. *14*, 1361 (1881); Reicher, A. *228*, 257 (1885); *232*, 103 (1886); Ostwald, J. pr. [2], *35*, 112; Arrhenius, Ph. Ch. *1*, 110; Spohr, Ph. Ch. *2*, 203; H. Goldschmidt, Ph. Ch. *31*, 245; Kallgren, Ph. Ch. *37*, 613; Walker und Crickton, C. 1906, 996; Kremann, M. *27*, 619, 624 [1906]; Trautz und Volkmann, Ph. Ch. *64*, 53. [2]) Freund, B. *17*, 780.

[3]) Anschütz, B. *30*, 2649 (1897); A. *353*, 139; *354*, 129 (1907); Blaise, C. r. *126*, 753 (1898); Bl. [3] *21*, 715 (1899).

[4]) Brown und Walker, A. *274*, 48.

[5]) A. Michael, J. pr. [2], *72*, 544 (1905).

da sie sehr verschieden je nach der Konzentration des Alkalis erfolgt, so daß es möglich erscheint, daß das Alkali den Malonester zunächst ins Kaliumderivat verwandelt, das dann unter Mitwirkung von Wasser in Kaliumäthylsalz und Alkohol zersetzt wird. Diese Annahme macht Michael durch das entsprechende Studium der Diäthylmalonsäure wahrscheinlich. Die Verseifung des Diäthylmalonsäureesters geht nämlich nicht so rasch wie die der einfach äthylierten Verbindungen vor sich. Erhitzt man aber den Ester mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so ist nach einigen Stunden die Umsetzung vollendet. Aus dem Calciumsalz, das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Salzsäure neutralisierten Lösung ausgefällt und abfiltriert worden ist, gewinnt man durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äther die freie Säure, welche nach dem Abdestillieren und Verdunsten des Lösungsmittel zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Auch der Isoamylmalonester wird durch alkoholisches Kali zum Kaliumsalz der Isomalonestersäure verseift[1]). Die Verseifung der zweiten Estergruppe gelang erst, als der neutrale Ester mit konzentrierter Kalilauge erhitzt wurde.

3. α,α-Dibenzylacetondicarbonsäureester verseift man durch alkoholisches Kali in der Kälte[2]).

4. Symmetrischer Äthantetracarbonsäuremethylester läßt sich durch kochende verdünnte Kalilauge verseifen: 1 g Ester in 4,5 ccm Natronlauge (s = 1,2) und 4,5 ccm Wasser 1½ Stunden gekocht, ergeben nach dem Neutralisieren, Eindunsten, Ansäuern und Ausäthern die bei 167—169° schmelzende symmetrische Äthantetracarbonsäure, die sich aus dem Äthylester nach den Versuchen von Konrad und Bischoff[3]) sowie Guthzeit auf diesem Wege nicht bildet, da hiernach der Äthylester nur zu einer zweibasischen Estersäure verseift wird.

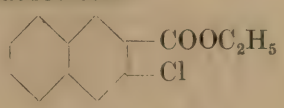
5. Die eben behandelte geflissentliche Verseifung nur einer Carboxalkylgruppe eines mehrwertigen Esters erheischt Maßregeln, die ähnlich zu regulieren sind, wie im Falle der Verseifung von zusammengesetzten Estern oder allgemein von solchen Körpern, die neben der zu verseifenden Estergruppe noch andere verseifbare Gruppen besitzen. So führt Carrick[4]) die Verseifung des α-Cyanzimtsäureäthylesters ohne Zersetzung der Nitrilgruppe aus, indem er den Ester in n-alkoholischer Kalilauge aufnimmt, worauf alsbald die Abscheidung des Kalisalzes der α-Cyanzimtsäure erfolgt.

6. Ketosäureester in die entsprechenden Carbonsäuren zu verwandeln, ist wegen der parallellaufenden Säurespaltung bzw. Ketonspaltung schwierig durchzuführen. Ceresole[5]) verseift Acetessigsäureäthylester zu Acetessigsäure durch 24stündiges Stehen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Alkali in verdünnter Lösung. Bei Äthylester der Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünntem Alkali erhielt Knorr[6]) Acetonylaceton. Mit konzentriertem Alkali gelang es, die Diacetbernsteinsäure zu bekommen. 4 Teile Diacetbernsteinsäureester werden mit 5 Teilen 25%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur 8 Tage stehen gelassen. Nach dem An-

[1]) Paal und Hoffmann, B. *23*, 1497.
[2]) Dünschmann und Pechmann, A. *261*, 185 (1891).
[3]) Konrad und Bischoff, l. c. S. 37.
[4]) Carrick, J. pr. [2], *45*, 506 (1892).
[5]) Ceresole, B. *15*, 1326, 1871 (1882).
[6]) Knorr, B. *22*, 169 (1889).

säuern wird ausgeäthert, der krystallisierte Ätherrückstand aus Äther umgelöst. Schm. 160°.

7. Benzoesäureester läßt sich durch alkoholische Kalilauge leicht quantitativ verseifen. Die substituierten aromatischen Carbonsäuren zeigen bei der Verseifung eine auffallende Verschiedenheit. Aus V. Meyers Arbeiten[1]) wissen wir, daß sich die o,o-substituierten Säuren oft schwer verseifen lassen. Von den beiden Chlornaphtoesäureestern



läßt sich mit alkoholischem Natron II glatt bei 12° verseifen, während I nicht angegriffen wird.

8. Die heterocyclischen Carbonsäureester werden meistens durch Kochen mit alkoholischem Alkali verseift.

Besonders in der Pyrrolchemie[2]) ist dies ein beliebtes Mittel, um die durch Kernsynthese entstandenen Carbonsäureester zu den Säuren zu verseifen, um dann weiterhin durch Kohlensäureabspaltung zu den Muttersubstanzen zu gelangen. Durch saure Verseifung mit starken Säuren kann gegebenenfalls Verseifung und Kohlensäureabspaltung in einer Operation erfolgen[3]).

Zur Verseifung von z. B. 2,3,5-Trimethyl-4-Carbonsäureäthylester[4]) wurde mit der sechsfachen Menge 10%iger wässerig-alkoholischer Ätznatronlösung 6 Stunden am Rückfluß gekocht, dann der Alkohol abgetrieben, und aus der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser die Pyrrolcarbonsäure durch Säuren als sandiges Pulver ausgefällt. Es bleibt leicht etwas Ester unverseift.

Dieser Anteil wird derselben Operation nochmals unterworfen. Korschun[5]) gibt an, daß man den 2,3,5-Trimethyl-Pyrrol-4-Karbonsäureäthylester nicht durch kochende alkoholische Kalilauge verseifen kann. Zur vollständigen Verseifung hat Korschun dem Ester im Bombenrohr 50 Stunden auf 120—125° erhitzt, wobei nur kleine Mengen des unverseiften Esters zurückblieben. Gleichzeitig spaltet die entstandene Säure unter diesen Bedingungen Kohlendioxyd ab, so daß das 2,3,5-Trimethylpyrrol unmittelbar entsteht. Die Ausbeute an Trimethylpyrrol ist schlecht. Unter Umständen findet eine teilweise Kohlendioxydabspaltung auch schon beim Kochen von Pyrrolcarbonsäureestern in alkoholischer Kalilauge statt[6]).

Die Verseifung entsprechender Ester der Pyrazolreihe verläuft ohne Schwierigkeit in alkalischer oder saurer Lösung. Buchner[7]) verseift 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäureester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Alkali. Auch aus den Beschreibungen Knorrs[8]) und seiner Schüler geht hervor, daß sich die Pyrazolcarbonsäureester ohne Schwierigkeit verseifen lassen.

[1]) V. Meyer, B. *28*, 1262 (1895). [2]) Knorr, A. *236*, 320 (1886).
[3]) H. Fischer und Bartholomäus, H. *77*, 194 (1912).
[4]) Knorr und Heß, B. *44*, 2761 (1911).
[5]) Korschun, B. *38*, 1125 (1905), vgl. auch Rud. V, *14*, 39, 1. Sem., S. 392 (1905). [6]) Knorr und Lange, B. *35*, 3003 (1902).
[7]) Buchner, B. *22*, 842 (1889); A. *273*, 252 (1893).
[8]) Knorr, A. *279*, 232ff. (1894).

Über die Verseifung von entsprechenden Imidazolcarbonsäureestern liegen keine Erfahrungen vor.

9. Bei den reduzierten Estern der heterocyclischen Reihe muß man schon vorsichtiger sein. Buchner und Papendiek[1]) verseifen z. B. Pyrazolin-3-5-dicarbonsäureester am besten, wenn mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte behandelt wird, wobei sich das Kalisalz der Säure in fester Form ausscheidet. Dieses ist in Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich.

10. Die Verseifung von Estern hoher Fettsäuren mit hohem Alkoholradikal, die in den Wachsen vorliegen, wird mit wässerigen Alkalien oder besser mit alkoholischen Alkalien ausgeführt. So gibt B. C. Brodi[2]) an, daß Myricin, der Hauptbestandteil des Bienenwachses von verdünnter Kalilauge kaum angegriffen wird, daß beim Kochen mit konzentriertem Kali Verseifung zu palmitinsaurem Kali und Myricylalkohol erfolgt, daß diese Verseifung leichter noch erfolgt beim Kochen mit alkoholischem Kali:

$$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61} + KOH \rightarrow C_{15}H_{31}COOK + C_{30}H_{61}OH.$$

Man arbeitet in der Weise auf, daß man nach der Verseifung mit Wasser verdünnt, wobei sich der im Wasser unlösliche Myricylalkohol mit der Kaliseife absetzt und emulgiert, und dann durch Äther den Alkohol auszieht, oder aber, indem man die Lösung mit dem Ungelösten zur Trockene verdampft, und die trockene Masse mit Petroläther auszieht. Wegen der schweren Löslichkeit der entstehenden Seifen bei der Verseifung gewisser Wachsarten, wobei die Seifen unverseiften Anteil umhüllen und dadurch der Verseifung entziehen, hat Henriques[3]) eine Methode empfohlen, durch die dieser Übelstand bis zu einem gewissen Maße beseitigt ist[4]). Henriques verseift in der Kälte mit wasserfreien alkoholischem Natron, unter Zusatz von Petroläther, bzw. je nach Löslichkeitsverhältnissen auch Benzin[5]). Auch andere Zusätze wie z. B. Xylol[6]) oder Benzol[7]) sind später für sonst schwerer verseifbare Wachse und Fette benutzt worden.

11. Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole. Die alkalische Verseifung der Fette und fettartigen Körper (Ester mehrwertiger Alkohole) bietet gegenüber der sauren Verseifung viele Vorteile. Im Laboratorium wird sie stets der sauren Verseifung gegenüber bevorzugt, sie verläuft schneller, schont die alkoholische Komponente des Fettes. Für die praktische Verseifung eines natürlichen Fettes sind viele Vorschriften gegeben worden, die nur in untergeordneten Einzelheiten abweichen. Lewkowitsch[8]) gibt folgende Vorschrift an, die für die Mehrzahl der Fälle zutreffen wird: Zu 10 g Fett werden 30—40 ccm Alkohol und 4—6 g festes kaustisches Kali, das man vorher in 20 ccm Wasser aufgelöst hat, zugesetzt und die Mischung am Rückfluß ½—1 Stunde gekocht.

---

[1]) Buchner und Papendiek, A. *273*, 236 (1893).
[2]) Brodi, A. *71*, 145 (1849).
[3]) Henriques, Z. ang. *8*, 720 (1895); *9*, 221 (1896).
[4]) Für Wollfett ist die Methode nicht zu gebrauchen. Z. ang. *9*, 224 (1896).
[5]) Vgl. Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Vieweg, Braunschweig (1905); Bd. I, 63, Bd. II, 466.
[6]) Pschorr und Pfaff, B. *53*, 2157 (1920).
[7]) P. C. H. 1906, Nr. 25/26, 1910, S. 230.
[8]) Lewkowitsch, Bd. I, S. 60.

Kaltverseifung von Fetten ist durchzuführen, wenn bei Gegenwart eines Lösungsmittel gearbeitet wird, das die Umhüllung unverseifter Anteile durch Seife verhindert. Dementsprechend ist die Verseifungsgeschwindigkeit geringer, und die Verseifung nimmt längere Zeit in Anspruch. Henriques[1]) läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bei schwer verseifbaren Fetten 24 Stunden. Die Vorschrift für eine Verseifungszahlbestimmung, die auch für präparative Darstellung dienen kann, ist folgende: 3—4 g Fett werden in 25 ccm Petroläther gelöst und mit 25 ccm alkoholischer etwa 4%iger ($=\frac{n}{1}$) Lauge versetzt. Alsbald beginnt die Verseifung, welche sich in vielen Fällen durch die rasch auftretende Ausscheidung von Natronsalzen kenntlich macht, und oft schon nach wenigen Stunden beendet ist. Zur Sicherheit läßt man aber zweckmäßig über Nacht stehen.

Bei der technischen Kaltverseifung arbeitet man mit konzentrierten Laugen[2]).

12. Neben die Fettsäureester des Glycerins sind die Fettsäureester der Zucker getreten. Die niederen Ester, vor allem die Essigsäureester verseift man u. a. auch mit alkoholischem Kali. So hat sich diese Methode auch heute noch z. B. für die Verseifung des Cellobioseacetates zu Cellobiose am besten bewährt[3]).

Verseifung von Cellobioseacetat mit alkoholischem Kali. 5 g Cellobioseacetat werden mit Alkohol angefeuchtet und in kleinen Anteilen je 25 ccm einer 15%igen Lösung von Ätzkali in konzentriertem Alkohol zugefügt. Es tritt bald Erwärmung und Essigäthergeruch (siehe Kapitel Umesterung, S. 537) auf. Das Acetat geht in ein schweres, körniges Pulver über, nach 2 Stunden wird dieses Pulver rasch abgesaugt, mit Alkohol nochmals gewaschen. Hierauf löst man es in möglichst wenig Wasser, neutralisiert genau mit Essigsäure, filtriert von kleinen Resten unveränderten Acetates, und dampft zu einem dünnen Sirup ein. Der farblose Sirup wird in Alkohol gelöst, auf Ätherzusatz krystallisiert die Cellobiose aus. Man reinigt durch Umlösen aus Alkohol. Schm. 228°.

Während man die niederen Zuckerester durch Kochen mit verdünnten Säuren verseifen kann, ist dies für die höheren Zuckerester nicht möglich[4]). Es empfiehlt sich hier zur Abspaltung der Fettsäuren mit alkoholischem Alkali zu kochen, wodurch die Zuckerkomponente allerdings zerstört wird. Aromatische Zuckerester lassen sich auch durch Alkali verseifen. Während das Tannin zweckmäßig durch Säuren hydrolysiert wird, kann man nach E. Fischer und K. Freudenberg[5]) das methylierte Tannin mit methylalkoholischer Kalilauge verseifen.

Verseifung von Methylotannin mit methylalkoholischer Kalilauge. 3 g des Methylotannins werden mit 6 g 25%iger methylalkoholischer Kalilauge übergossen, wobei unter schwacher Erwärmung teilweise Auflösung stattfindet. Auf Zusatz von 6 ccm Methylalkohol und einiger Tropfen Wasser entsteht eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit, die 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich überlassen bleibt. Dann wird mit Methylalkohol verdünnt, von einem geringen braunen Niederschlag abfiltriert, unter vermindertem Druck zum Sirup eingeengt, und dieser mit 50 ccm Wasser aufgenommen. Beim Übersättigen mit Schwefelsäure entsteht ein schwach gefärbter krystallinischer Nieder-

---

[1]) Henriques, Z. ang. *8*, 721 (1895).
[2]) Goldschmidt, Bd. III, S. 722.
[3]) Skraup und König, M. *22*, 1011 (1901).
[4]) Heß, Meßmer und Kletzl, B. *54*, 509 (1921).
[5]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2498 (1914).

schlag, der sich beim Konzentrieren noch etwas vermehrt. Die Mutterlauge wurde schließlich ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einigen ccm eines Gemisches von gleichen Volumen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgelaugt. Der Rückstand ist Dimethylgallussäure, in Lösung gingen Trimethylgallussäure und Harz. Die krystallinische Hauptfällung wird ebenfalls mit dem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgelaugt, wobei wieder Dimethylgallussäure zurückbleibt. Die auf 15 ccm eingeengte Mutterlauge gibt eine starke Krystallisation von Trimethylgallussäure mit wenig Dimethylgallussäure. Zur völligen Reinigung der Trimethylsäure wird in wenig Aceton gelöst und mit 50 ccm kaltem Wasser gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle ist dann die Trimethylgallussäure rein.

An den synthetischen Objekten der Tanninklasse konnte durch die Arbeiten E. Fischers und seiner Schule eine weitgehende Erprobung der Modifizierung alkalischer Verseifungsmittel durchgeführt werden. Die synthetischen zusammengesetzten Ester des obigen Schema (Seite 516) konnten durch gelinde alkalische Verseifung so gespalten werden, daß nur die Säuregruppen R abgetrennt werden. Die Verseifung von α-Penta[tricarbomethoxy-galloyl]-glykose zur α-Penta(-trigalloyl)glykose konnte ohne Verseifung der Estergruppen am Zuckermolekül durch 2 n-Natronlauge in Aceton bei 20° durchgeführt werden[1]).

Verseifung von α-Penta [Tricarbomethoxy-galloyl]-glykose durch Natronlauge in Aceton. 15 g Carbomethoxy-galloylglykose werden in 75 ccm frisch destillierten Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom mit 132 ccm 2-n-Natronlauge (32 Mol.) langsam versetzt. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß dabei die Temperatur 20° nicht übersteigt. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach einigen Minuten, wird aber nach Zusatz von 30 bis 40 ccm Wasser wieder klar. Die Temperatur soll dauernd 20° betragen. Nachdem die Lösung von jetzt an noch ½ Stunde gestanden hat, wird mit 51 ccm 5-n-Schwefelsäure angesäuert, das Aceton unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt, und die hellgelbe Flüssigkeit mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Farbe wieder in braunrot umzuschlagen beginnt. Nun wird die schwach saure Flüssigkeit bei 35—40° unter 15—20 mm zur Trockne eingedampft, und der harzige Rückstand solange mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis aller Gerbstoff gelöst ist und die Salze fein suspensiert sind. Dazu ist es nötig, den Essigäther öfters abzugießen, im ganzen wurden 300 ccm gebraucht, und die Lösung durch Umschütteln mit kleinen Granaten zu beschleunigen. Die filtrierte Essigätherlösung wird mit dem gleichen Volumen absolutem Äther versetzt und ein geringer, stark gefärbter Niederschlag abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat verdampft man unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in 30 ccm Wasser und engt auf die Hälfte ein. Diese wässerige Lösung des Gerbstoffes ist durch einen sehr geringen, milchigen Niederschlag getrübt, der vielleicht durch Spuren von Chinolin, von der Darstellungsmethode herrührend, verursacht ist. Sie wird in ein Schälchen gespült und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, zuletzt im gelinde erwärmten Sandbad über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Rückstand ist eine gelbe leicht zerreibbare amorphe Masse. Die Ausbeute beträgt etwa 5,7 g oder 73% der Theorie.

Ebenso wurden verseift: Penta[p-carbomethoxy-oxybenzol]glykose zu Penta[p-oxybenzol]glykose, Tetra[tricarbomethoxy-galloyl]-α-methylglykosid zu Tetra[galloyl]-α-methylglykosid, Tri[tricarbomethoxygalloyl]glycerin zu Tri[galloyl]glycerin, Penta[pentacetyl-m-digalloyl]-β-glykose zu Penta-[m-Digalloyl]-α-glykose[2]), Penta[pentacetyl-m-digalloyl]-α-glykose zu Penta [m-digalloyl]-α-glykose. Für die Verseifung der Penta[triacetyl-galloyl]-α-glykose zu Pentagallolyl-α-glykose verwenden Fischer und Bergmann[3]).

[1]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 929 (1912).
[2]) E. Fischer und Bergmann, B. *51*, 1769 (1918).
[3]) E. Fischer und M. Bergmann, l. c., S. 1780.

die bereits durch Claisen angeregte, von Perkin und Briggs[1]) durchgearbeitete Methode mittels Kalium- oder Natriumacetat.

Eine stufenweise Verseifung von Estergruppen in Frage stehender Art ist E. Fischer und Bergmann bei der l-[Triacetyl-galloyl]tetracetylglykose gelungen (vgl. unter Ammoniakverseifung).

c) Mit Bariumhydroxyd.

Man verwendet in bestimmten Fällen für Verseifungsoperationen gerne Baryumhydroxyd. Baryt wirkt milder als die Ätzalkalien, die Komponenten des Verseifungsobjektes werden geschont (vgl. Beispiel 2). Das Baryum hat ferner gegenüber den Leichtmetallen den großen Vorteil, daß es als Sulfat leicht aus dem Reaktionsgemisch herausgebracht werden kann. Dies ist in den Fällen von Wichtigkeit, in denen die verseiften Komponenten Säure oder Alkohol wegen ihrer leichten Wasserlöslichkeit und Unlöslichkeit in organischen Extraktionsmitteln sonst schwer zu isolieren sind. In bestimmten Fällen ist es praktisch, zunächst das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure zu fällen und durch Einengen der filtrierten Lösung wenn möglich zunächst das Baryumsalz zu isolieren.

So ist Baryumhydroxyd ein beliebtes Verseifungsmittel für die Ester, zumal für die Essigsäureester der mehrwertigen Alkohole und Zucker, ferner für die Ester von Aminosäuren geworden, sofern sich diese letzteren nicht ohne Zusätze verseifen lassen und wenn man die ihnen zugehörigen Säuren in freier Form gewinnen will. Man benutzt dabei das Baryt in der Kälte und in der Wärme, man erhitzt mit Baryt, wenn nötig, im Einschlußrohr, man arbeitet in wässeriger und in alkoholischer Lösung.

1. Äthylindoxylsäureäthylester wird nach v. Bayer[2]) am besten mit alkoholischem Baryt verseift. Die Isolierung erfolgt durch Ansäuern, worauf die Säure in krystallinischen Flocken ausfällt. Schm. 60°, aus Alkohol nur kristallisiert,

2. Claisen und Crismer[3]) verseiften den Benzalmalonsäureäthylester mit Barythydrat zur Benzalmalonsäure. Bei der Verseifung mit Ätzalkalien tritt Spaltung zur Zimtsäure ein[4]). 10 g Benzalmalonsäureester werden mit 18 g Barythydrat in 150 g Wasser einige Stunden am Rückfluß gekocht. Nach einiger Zeit löst sich der Ester auf und das krystalline Baryumsalz der Benzalmalonsäure scheidet sich neben der Bildung von geringen Mengen Benzaldehyd ab. Auf Zufügen von Salzsäure zu dem erkalteten Gemisch fällt in beträchtlicher Menge die feste weiße Säure aus, welche sich leicht mit Äther ausschütteln läßt und nach dem Verdunsten des Äthers in krystallinischer Form zurückbleibt. Nach dem Entfernen von Nebenprodukten durch Auskochen der unlöslichen Säure mit Benzol und dann mit Chloroform läßt sich die Benzalmalonsäure durch Umkrystallisieren aus Wasser im reinen Zustande erhalten.

3. Dank der milder wirkenden Natur des Baryumhydroxyds ist es auch möglich, gelegentlich halogenhaltige Ester zu verseifen, ohne daß Halogen durch Hydroxyl ersetzt wird. α-Jodproprionsäureester[5]) wird

[1]) Perkin und Briggs, Soc. *81*, 218 (1902).
[2]) A. v. Baeyer, B. *14*, 1743 (1881).
[3]) Claisen und Crismer, A. *218*, 133 (1883).
[4]) Conrad, B. *14*, 620 (1881). [5]) Sernow, B. *36*, 4392 (1903).

durch Verseifen mit kaltem Barytwasser und Zerlegen des Bariumsalzes mit Salzsäure in die α-Jodpropionsäure umgewandelt. Dies gilt jedoch nicht allgemein. Durch Erwärmen von p-Brommethyl-Benzoesäure mit Barytwasser bildet sich p-Oxymethyl-Benzoesäure[1]):

$$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br \rightarrow HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

4. Das Pentaacetat des Hämatoxylins[2]) läßt sich mit kochendem Barytwasser leicht verseifen, während Kalilauge auch bei großer Verdünnung beim Kochen die Substanz unter Bildung von Ameisensäure zersetzt.

5. Soviel ich sehen kann, ist die Verseifung mit Barythydrat in die Zuckerchemie von Königs und Knorr[3]) eingeführt worden, nachdem diese Methode bei Estern mehrwertiger Alkohole schon vorher mit Erfolg erprobt worden war[4]). Diese Forscher ersetzen in ihrer bekannten grundlegenden Arbeit für die Verseifung von Zuckeracetaten das früher gehandhabte Verkochen mit verdünnten Säuren[5]) durch kalte Barytlauge.

Verseifung von Tetraacetyl-β-äthylglykosid durch kalte Barytlauge. 4,6 g Tetracetyl-β-äthylglykosid[6]) wurden mit einer Lösung von 16 g reinem Barythydrat in 300 ccm Wasser in einer Stöpselflasche etwa 20 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, die vollständig klare Lösung durch Kohlensäure von überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat vom kohlensauren Baryum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterblieb das β-Methylglykosid als farbloser Sirup.

Das Verfahren ist in der Zuckerreihe dann allgemein gebräuchlich geworden und wird meistens da verwendet, wo die aus Synthesen anfallenden Acetate von Zuckerderivaten zu den Muttersubstanzen verseift werden sollen.

6. β-Amylenhydrat-d-glykosid[7]): 4 g fein gepulverte Tetracetylverbindung werden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat (ca. das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge) in 240 ccm Wasser übergossen, und bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Schon nach 1 Stunde ist die Hauptmenge in Lösung gegangen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Schütteln 20 Stunden fortgesetzt, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt. Die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft, und das zurückbleibende Gemisch von Glykosid und Baryumacetat wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen des alkoholischem Filtrats bleibt ein Sirup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt. Löst man ihn in ca. 30 ccm heißem Essigäther, so fällt aus der filtrierten Flüssigkeit beim Abkühlen das Amylenhydratglykosid in schönen Nadeln. Nach einstündigem Stehen in einer Kältemischung betrug die Menge der Krystalle, nachdem sie im Vakuumexsiccator getrocknet waren, 1,7 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Zusatz von Petroläther noch 0,4 g eines etwas unreineren Präparates gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 2,1 g oder 88% der Theorie betrug.

7. Barytlauge ist auch vielfach zur Spaltung von Alkaloiden mit Estertypus benutzt worden. Scopolamin (Hyoscin) wurde so in Scopolin und Tropasäure gespalten[8]). Atropin wurde von Kraut[9]), Hyoscyamin[10]) wurde von

---

[1]) Dittmar und Kekulé, A. *162*, 341 (1872); Einhorn und Ladisch, A. *310*, 203 (1900). [2]) Erdmann und Schultz, A. *216*, 234 (1882).
[3]) W. Königs und E. Knorr, B. *34*, 957 (1901).
[4]) Erlenmeyer, A. *192*, 246 (1878).
[5]) Vgl. A. P. N. Franchimont, B. *12*, 1940 (1879).
[6]) Königs und Knorr, B. *34*, 972 (1901).
[7]) E. Fischer und Raske, B. *42*, 1467 (1909).
[8]) Ladenburg, A. *206*, 301 (1880).
[9]) Kraut, A. *128*, 281 (1863).
[10]) Hoehn und Reichhardt, A. *157*, 104 (1871); A. *206*, 282ff (1881).

Hoehn und Reichhardt in Tropin und Tropasäure gespalten, Cocain[1]) in Ecgonin, Benzoesäure und Methylalkohol.

d) Mitanderen basischen Mitteln.

1. Kalkwasser verhält sich ähnlich wie Barytwasser. Man kann sich zur Entfernung des Kalkes aus der Lösung auch der Ausfällung als schwerlösliches Kalksalz bedienen, und benutzt hier Oxalsäure als Fällungsmittel. Wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxydes muß man das Calciumhydroxyd in fein gepulverter Form zusetzen und auf der Maschine schütteln oder am Rückfluß kochen. Gerade die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxydes läßt die Anwendung von Baryt meist bequemer erscheinen.

Die Kalkverseifung spielt in der Fettindustrie eine große Rolle, wo es Milly und Motard[2]) gelang, im Autoklavenbetrieb Fette bei verhältnismäßig geringem Kalkzusatz glatt zu spalten. Die fettsauren Kalksalze werden mit Schwefelsäure zerlegt.

2. Gelegentlich wird auch mit Magnesia unter Druck verseift.

3. Bleioxyd diente früher für die Verseifung der Fette. Bekanntlich hat Scheele bei dieser Gelegenheit das Glycerin entdeckt. Die Verseifung führt zu den Bleisalzen der Fettsäuren (Pflaster). Auch andere Ester werden durch Bleioxyd verseift, doch ist es als methodisches Verseifungsmittel heute ganz verschwunden.

4. Mit wässerigem Ammoniak führt man Verseifung von Carbonsäureestern im allgemeinen nicht aus. Ostwald[3]) fand, daß z. B. bei der Verseifung von Essigsäureäthylester das entstehende Ammoniumacetat reaktionsverzögernd wirkt. Methyl- und äthylalkoholisches Ammoniak wird indessen vielfach verwendet, doch haben wir es hier mit einer eigentlichen Verseifungsreaktion nicht zu tun, und behandeln daher diese Methode weiter unten.

5. A. Einhorn und F. Konek de Norwall[4]) verseifen Ecgoninsäuremethylester durch Erhitzen auf 90—100° mit konzentriertem wässerigen Ammoniak im Einschlußrohr während mehrerer Stunden. Mit Ammoniak in absolutem Alkohol entsteht unter sonst gleichen Bedingungen der Ecgoninsäureäthylester (vgl. unter Umestern, Seite 537).

6. Autenrieth und Bernstein[5]) haben gefunden, daß sich Sulfonsäureester mit alkoholischem Ammoniak in die Ammoniumsalze der Sulfonsäuren verwandeln lassen. Neben diesen Salzen entstehen noch die Salze von Alkylamin, indem neben der Verseifung Alkylierung des Ammoniaks erfolgt.

e) Mit Zusatz von Salzen.

1. Verseifung mit Hilfe von Kalium- oder Natriumacetat[6]) sind wiederholt durchgeführt worden. Diese Salze empfehlen sich zumal da, wo bei leichter Verseifbarkeit die entstehenden Komponenten gegen Alkaliwirkung möglichst geschützt werden müssen. Seelig[7]) verseift die Acetate des Gly-

[1]) Calmels und Gossin, C. r. *100*, 143 (1885).
[2]) Ubbelohde und Goldschmidt, III. Bd., S. 128.
[3]) Ostwald, J. pr. *35*, 116 (1887).
[4]) Einhorn u. Konek de Norwall, B. *26*, 969 (1893).
[5]) Autenrieth u. Bernstein, B. *37*, 3801 (1904).
[6]) Vgl. die Bewertung des Verseifungsmittels durch E. Fischer und Mitarbeiter. B. *51*, 46, Anm. 1. [7]) Seelig, J. pr. *39*, 166 (1889).

kols durch mehrstündiges Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung. Claisen[1]) fand, daß bei der Einwirkung einer konzentrierten Kaliumacetatlösung auf Oxalessigäther neben der aldolartigen Kondensation zu Aconitoxalsäure Verseifung einer Carboxäthylgruppe zur Carbonsäuregruppe erfolgt. Perkin und Briggs[2]) verseifen das Diacetyljocarandin quantitativ durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung. Fischer und Bergmann[3]) verseifen mit Natriumacetat die Penta(triacetyl-galloyl)-α-glykose zu Penta(galloyl)-α-glykose.

Verseifung von Penta-(triacetyl-galloyl-)-α-glykose zu Pentagalloyl-α-glykose. Wenn die Lösung von 10 g der Acetylverbindung in 200 ccm Aceton mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem wasserhaltigen Natriumacetat in 95—100 ccm Wasser versetzt wird, tritt keine oder höchstens ganz geringe Entmischung ein. Beim Erhitzen im Bad von 65—70° kommt die Flüssigkeit in gelindes Sieden. Nach 25 Minuten werden abermals 15 g Natriumacetat, die in 75 ccm Wasser gelöst sind, zugegeben, und falls Entmischung eintritt, etwas Aceton zugefügt. Um die bei der Hydrolyse gebildete Essigsäure abzustumpfen, gibt man nach weiteren 60 Minuten zu der sorgfältig mit Eis gekühlten Flüssigkeit unter Umschütteln 24 ccm n-Natronlauge. Die Lösung, welche jetzt amphoter gegen Lackmus reagiert, wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, wieder bei 65—70° aufbewahrt und weiterhin in Zwischenräumen von 1½ Stunden immer unter Eiskühlung und Umschütteln mit 22, mit 20 und schließlich mit 15 ccm n-Natronlauge versetzt. Zum Schluß wird noch 1 Stunde auf 70° erwärmt. Bis hierher führt man alle Operationen nach Möglichkeit im Wasserstoffstrom aus. Beim Stehen über Nacht scheiden sich geringe Mengen einer dunkelbraunen flockigen Substanz ab, von der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit 80 ccm n-Schwefelsäure versetzt, und unter stark vermindertem Druck aus einem Bad auf etwa 100 ccm eingedampft. Jetzt fügt man 5 ccm n-Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion auf Kongo zu, schüttelt die Flüssigkeit sofort zweimal mit je 200 ccm Essigäther aus und wäscht die vereinigten Auszüge zweimal mit 10 ccm Wasser. Beim Verdampfen des Essigäther unter vermindertem Druck bleibt eine schwach braune, spröde Masse, die noch erhebliche Mengen von Essigsäure enthält. Sie wird darum 4—5mal in 200 ccm warmen Wasser gelöst und wieder unter geringem Druck verdampft. Schließlich nimmt man mit 10 ccm heißem Wasser auf, versetzt nach guter Kühlung mit starker Kaliumbicarbonatlösung, bis Lackmus kaum mehr gerötet wird, schüttelt viermal mit 50 ccm Essigäther und wäscht die vereinigten Auszüge dreimal sorgfältig mit je 3—4 ccm Wasser. Nach Verjagen des Essigäthers, Lösen im Wasser und abermaligem Eindampfen zur Trockne erhält man eine amorphe, spröde, hellbraune Masse. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd etwa 5 g, entsprechend 83% der Theorie.

2. Durch Aluminiumchlorid haben Gattermann[4]) und Hartmann eine Reihe von Estern gespalten. So konnten z. B. aus Essigester, Bernsteinsäureester, Phtalsäureester, Gaultheriaöl, Zimtsäureester, Paranitrozimtsäureester durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid meistens in guter Ausbeute die freien Säuren gewonnen werden. Die Spaltung geht offenbar so vor sich, daß Halogenalkyl entweicht, und ein Aluminiumsalz der Säure sich bildet, das nach der Spaltung durch Wasser zerlegt wird.

f) Mit Enzymen.

Entsprechend der Esterifizierung durch Enzyme kann man auch Ester durch Enzyme in Alkohol und Säure zerlegen. Es ergibt sich dies ohne weiteres aus der Rückläufigkeit der Veresterungsreaktion durch Enzyme.

[1]) Claisen, B. *24*, 124 (1891). [2]) Perkin u. Briggs, Soc. *81*, 218 (1902).
[3]) Fischer und Bergmann, B. *51*, 1780 (1918).
[4]) Gattermann und Hartmann, B. *25*, 3534 (1892).

Unter den Esterasen sind die fettspaltenden Enzyme, die Lipasen, die bedeutungsvollsten[1]). Das wichtigste fettspaltende Enzym ist die im Rhicinussamen enthaltende Rhicinuslipase, mit ihr können präparative Verseifungen durchgeführt werden[2]), wenn gleich die festtspaltende Wirkung keineswegs auf den Rhicinussamen beschränkt bleibt. Um eine rationelle Spaltung auszuführen, ist der Zusatz von Säure erforderlich[3]), da die Spaltung sonst erst nach einiger Zeit in größerem Maße einsetzt, nämlich erst dann, wenn die zur Unterstützung der fermentativen Wirkung des Enzyms nötige Säure sich im Verseifungsansatz gebildet hat. Eine ausführliche Beschreibung der präparativen Fettspaltung im Großen findet sich in Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 48ff. Wir geben hier nur eine kurze von E. Hoyer[4]) gegebene Vorschrift, der man sich auch im Laboratorium bedienen kann.

Gewinnung von Ricinuslipase. *Der geschälte oder auch ungeschälte Rhicinussamen wird in einer von Friedrich Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, gelieferten Excelsiormühle mit Wasser fein vermahlen. Die gebildete Samenmilch passiert eine Überlaufzentrifuge von hoher Umdrehungszahl, in der alle lipolytisch unwirksamen Bestandteile des Rhicinussamen zurückbehalten werden, während das Enzym als zarte Emulsion „Fermentmilch" die Zentrifuge verläßt. Diese „Fermentmilch" enthält den größten Teil des Rhicinusöles aus dem Samen, emulsioniert mit den unlöslichen Eiweißstoffen des Protoplasmas, darunter auch das fettspaltende Enzym. Das Emulsionswasser hat alle wasserlöslichen Bestandteile, darunter auch das säurebildende Enzym aufgenommen. Diese zentrifugierte Fermentmilch wird nunmehr bei ca. 24° der Gärung überlassen. Hierbei setzt sich die fermenthaltige Emulsion als dicke „Sahne" an der Oberfläche des sauren Unterwassers ab und kann so leicht gewonnen werden. Diese Sahne enthält das Ferment. Die Lösung enthält außer dem Enzym etwa 38% Rhicinusölsäure, 4% Eiweißkörper und andere feste Substanzen und 58% Wasser. Am besten wird die Wirkung des Enzyms durch Zusatz von Essigsäure, Buttersäure oder Milchsäure in seiner Wirksamkeit verstärkt. Ein Überschuß an Zusatzsäure ist aber für das Ferment schädlich. Da das eben beschriebene Präparat eine genügende Menge Ölsäure besitzt, so bedarf es hier keines weiteren Säurezusatzes. Die Wirkung des Enzyms wird durch kleine Beigaben von Manganoxydulsulfat verstärkt. Hoyer findet als geeignete Dosis 0,15—0,5 g Sulfat auf 100 g Palmkernöl und 7 g Ferment. Das Ferment ist einigermaßen haltbar, wenn man steril arbeitet und die Präparate kühl aufbewahrt. Doch nimmt die Wirksamkeit im Laufe der Zeit ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:*

Je 100 g Leinöl werden mit 4 g Ferment und 40 ccm einer 0,5%igen Mangansulfatlösung zusammengerührt und der Spaltung überlassen.

Alter des Fermentes	Leinölspaltung nach je 20 Stunden
5 Tage	75%
13 „	74%
26 „	72%
56 „	67%
107 „	55%
15 Monate	44%

Die Spaltung mit Rhicinusferment läßt sich keineswegs an allen Estern mit gleicher Leichtigkeit durchführen. Die Geschwindigkeit der Spaltung

[1]) In neuster Zeit hat auch die Tannase als gerbstoffabbauendes Ferment eine erneute Bearbeitung erfahren. Vgl. K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, S. 48, Berlin 1920, H. *116*, 277 (1921).

[2]) Connstein, Hoyer, Wartenberg, B. *35*, 3988 (1902).

[3]) E. Hoyer, B. *37*, 1441 (1904). [4]) E. Hoyer, H. *50*, 430 (1907).

von niederen Fettsäureestern ist sehr klein. Es kommen für eine präparative Spaltung nur höhere Fettsäureester in Frage. Esterspaltende Enzyme, die auch die niederen Fettsäureester spalten, sind das Steapsin des Pankreas und das Steapsin des Magensaftes, die im Gegensatz zu den Spaltungen der Samenlipasen nur in alkalischen Medien wirksam sind. Für die Bereitung der Lipase aus Pankreas vgl. E. Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Urban u. Schwarzenberg, Wien 1910, Bd. 3, S. 9.

Das das Chlorophyll begleitende Ferment Chlorophyllase spaltet unter geeigneten Umständen das Chlorophyll in Phytol und Chlorophyllid.

Hydrolyse von Chlorophyll durch Chlorophyllase in Phytol und Chlorophyllid. 24 kg frische Heracleumblätter werden in drei Steinzeugtöpfen in 29 l reines Aceton eingelegt, das durch das Wasser der Blätter etwa auf einen Wassergehalt von 33% gebracht wird. Sogleich werden die Blätter durch den Austritt von Chlorophyll aus den Chloroplasten tiefgrün. Schon nach ¼ Stunde färbt sich das Lösungsmittel schön an und zwar besteht bereits der erste Anteil des austretenden Farbstoffes aus freiem Chlorophyllid. Versetzt man eine Probe dieses Extraktes mit Äther und viel Wasser, so entsteht eine ätherische Lösung, die alles Grüne an n/100 KOH abgibt. Nach 1 Stunde haben die Blätter gelbe Flecken, nach 3—4 Stunden sind sie hellgrau und fertig extrahiert. Die Acetonlösung wird in der Zentrifuge von den Blättern getrennt, mit 500—600 g Talk versetzt und portionenweise mit Wasser verdünnt, im ganzen mit dem doppeltem Volumen. Das dabei auskrystallisierende Chlorophyllid wird vom Talk aufgenommen. Über die Abtrennung davon vgl. Original[1]).

Esterspaltung.

A. Durch absolute Halogenwasserstoffsäuren.

Entsprechend der auf Seite 513 gegebenen Spaltungsgleichung mit stark konzentrierten oder vollständig wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren gehören diese Reaktionen nicht zu den eigentlichen, durch Ionen katalysierten Verseifungsreaktionen, die Reaktionsprodukte sind nicht Alkohol und Säure. Diese Reaktionen stellen eine besondere Klasse von Esterspaltungen dar, sie gehorchen anderen Gesetzen. Die durch Einwirkung von konzentrierten, also wasserhaltigen Halogenwasserstoffsäuren auf Ester angesetzten Reaktionen können sich entweder nach dem in Frage stehenden Spaltungsschema benehmen oder nach den Gesetzen einer normal verlaufenden Verseifungskatalyse durch Wasserstoffionen erfolgen. Eine Entscheidung, welcher Mechanismus vorliegt, ist ohne weiteres nicht möglich, auch nicht etwa durch die Feststellung, ob der gebildete Alkohol als solcher, oder in Form vom Halogenalkyl nach der Reaktion auftritt, denn es ist denkbar, daß die Bildung von Halogenalkyl bei primär erfolgter Wasserstoffionenkatalyse sich in sekundärer Reaktion zwischen Halogenwasserstoff und Alkohol vollzogen hat. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure, wenn die Konzentration der Schwefelsäure eine solche Höhe hat, daß eine Katalyse, also Beteiligung vom Wasser aus stöchiometrischen Gründen überhaupt nicht möglich ist. Eine Umsetzung mit Schwefelsäure bei Abwesenheit mit Wasser würde in vollkommener Analogie

[1]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, S. 207. Berlin, Julius Springer, 1913.

zu den Umsetzungen mit dem Halogenwasserstoffsäuren folgenden Ausdruck finden:

$$R \cdot COOR^1 + H_2SO_4 = R \cdot COOH + R^1OSO_2OH.$$

Man muß diese Reaktionen als eine Umesterung (vgl. S. 537) vom Ester mit Schwefelsäure zum Schwefelsäureester und freier organischer Säure auffassen, und kann sie als eine Sulfolyse bezeichnen, wenn man sie in Parallele zur Spaltung durch Wasser (Hydrolyse) betrachtet. Eine analoge Ausdrucksweise für die Halogenwasserstoffsäuren würde Chlorolyse, Bromolyse und Jodolyse sein. Wenn nachträglich z. B. die Schwefelsäureester mit Wasser verkocht werden, so erhält man die Alkohole in freier Form, so daß also die auf diesem Umwege erfolgte Spaltung von Estern in Säure und Alkohol in zwei Phasen verläuft, von denen erst die zweite eine echte Verseifung ist. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, daß z. B. die Sulfolyse im Falle der Schwefelsäure als Zusatzsäure bei der echten Verseifung in wässerigem Medium auch eine Rolle spielt, und man könnte versuchen, hiermit die Wirkungsweise des Katalysators zu erklären. Dies ist auch versucht worden, und eine solche Auffassung findet sich in den Lehrbüchern zumal älterer Art. Doch diese Annahme ist nach unseren modernen Anschauungen unwahrscheinlich.

Streng genommen müßten also an dieser Stelle alle „Verseifungen" abgehandelt werden, die mit konzentrierten Säuren ausgeführt werden. Wir haben aber hiervon Abstand genommen, da bis jetzt zumal in der älteren Literatur zwischen wahren Verseifungen und Umesterungen nicht scharf unterschieden ist, und da eine scharfe Einteilung der beiden Reaktionstypen Verseifung und Umesterung erst möglich wird, wenn wir über die Wirkungsweise der Katalysatoren mehr als bisher aussagen können. Wir haben daher z. B. die Fettspaltung mit konzentrierten Säuren vorläufig noch unter Verseifung mit Säurezusatz behandelt.

Nach Sapper[1]) ist die wasserfreie Salzsäure die ungeeignetste Halogenwasserstoffsäure für die in Frage stehenden Spaltungen und Jodwasserstoffsäure die geeignetste. Doch verläuft nach H. Gal[2]) auch die Spaltung mit Bromwasserstoffsäure für eine große Reihe von ihm untersuchter Fälle noch glatt. Gegenwart von Wasser verzögert nach Sapper die Reaktion.

1. Nach E. Lautemann[3]) wird Salicylsäuremethylester durch Einleiten eines raschen Stromes von Jodwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung nach vorhergehender Absorption des Jodwasserstoff glatt in Salicylsäure und Jodmethyl gespalten.

2. Milchsaures Äthyl[4]) wird durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 100° in Jodäthyl und Milchsäure gespalten.

3. Kostanecki und Tambor[5]) zerlegten das Tetracetyllutteolin durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure, worauf sich durch Eingießen in Natriumbisulfitlösung das Luteolin abschied, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

4. I. M. Crafts[6]) erhitzt die gesättigte Auflösung von Bromwaserstoff in Essigsäureäthylester ½ Stunde auf 100° im Bombenrohr, wonach der Ester vollständig in Essigsäure und Bromäthyl gespalten ist.

---

[1]) Sapper, A. *211*, 178 (1882). [2]) H. Gal, A. *135*, 114 (1865).
[3]) E. Lautemann, A. *125*, 13 (1863). [4]) Butlerow, A. *118*, 326 (1861).
[5]) Kostanecki u. Tambor, B. *33*, 3417 (1900). [6]) Crafts, A. *129*, 52 (1864).

5. Auwers und Meyer[1]) benutzen die Spaltungsmethode mit Bromwasserstoff im Falle der Zerlegung der Ester der Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure. Die Ester waren durch alkoholisches Kali nicht zu spalten.

Spaltung von Tetramethylbernsteinsäure- und Trimethylglutarsäure-ester durch Bromwasserstoff. 20—30 g des Gemisches beider Ester wurde mit dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure (s = 1,7) 10 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand dann aus zwei etwa gleich großen Flüssigkeitsschichten, von denen die obere größtenteils Bromäthyl war. Das Reaktionsprodukt wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger fester Soda versetzt und darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter Ester abgetrieben. Aus der alkalischen Lösung wurden die beiden Säuren durch Mineralsäure abgeschieden.

6. Dasselbe Verfahren benutzt E. Fischer[2]) zur Verseifung von γ-Phtalimido-äthyl-brommalonsäurediäthylester, wobei unter Bildung von Phtalimido-α-brombuttersäure noch einmal CO_2 abgespalten wird.

Spaltung von Phtalimido-äthyl-brommalonsäurediäthylester durch Bromwasserstoff. 50 g Ester werden mit 250 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr 3 Stunden auf 50—55° erhitzt, nach dem Abkühlen das Rohr geöffnet, der Inhalt in einen Kolben gegossen, allmählich auf 50° erwärmt, zuletzt unter Durchsaugen eines Luftstromes, damit das Bromäthyl und die Hauptmenge des Bromwasserstoffes verjagt werden, und schließlich in Eis abgekühlt. Dabei fällt eine schwach gelbgefärbte, dicke Krystallmasse aus, welche auf Glaswolle stark abgesaugt, dann auf porösen Tonplatten und zuletzt auf dem Wasserbade getrocknet wird. Zur Reinigung löst man in warmen Äther, kocht mit etwas Tierkohle und fällt die eingeengte ätherische Lösung mit Petroläther. Das anfangs ausgeschiedene Öl erstarrt bald und bildet dann eine schöne, farblose Krystallmasse. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch eine zweite kleinere Krystallisation. Die Gesamtausbeute betrug 41 g.

7. Sundwick[3]) fand, daß man Psyllawachs in seine beiden Bestandteile Psyllostearinsäure und Psyllostearylalkohol am vorteilhaftesten zerlegt, wenn man mit Bromwasserstoff (s = 1,49) im Einschlußrohr ½ Stunde im Ölbade auf 210—220° erhitzt.

8. M. Senff[4]) spaltet Acetylglykolsäureäthylester mit heißer konzentrierter Salzsäure in Chloräthyl, Glykolsäure und Essigsäure (I). Beim Arbeiten mit wasserfreier Salzsäure zerfällt der zusammengesetzte Ester in Chloräthyl, Chloressigsäure und Essigsäure (II).

I. $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + HCl \rightarrow Cl \cdot C_2H_5 + HO \cdot CH_2 \cdot COOH + CH_3COOH$

II. $\rightarrow Cl \cdot C_2H_5 + Cl \cdot CH_2 \cdot COOH + CH_3COOH$

9. E. Fischer[5]) verseift d-β-Chlorbuttersäuremethylester zur d-Chlorbuttersäure bei 37° mit rauchender Salzsäure.

2 g Ester werden mit 20 ccm rauchender Salzsäure (s = 1,19) kurze Zeit bis zur klaren Lösung geschüttelt. Bei Zimmertemperatur geht die Verseifung langsam vonstatten und ist nach mehreren Tagen noch nicht vollendet. Rascher kommt man zum Ziel bei 37°. Die Verseifung ist dann nach 3 Tagen so gut wie beendet. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert die β-Chlorbuttersäure durch Äther. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, dann verdampft und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 100—105°. 13 mm, Ausbeute 1,6 g oder 90% der Theorie.

---

[1]) Auwers und Meyer, B. *23*, 298 (1890).
[2]) E. Fischer, B. *34*, 2902 (1901).
[3]) Sundwick, H. *32*, 355 (1901).
[4]) Senff, A. *208*, 275 (1881).
[5]) E. Fischer, B. *42*, 1224 (1909).

B. Durch Ammoniak.

Für eine Verseifung im alkalischen Medium kommt im allgemeinen Ammoniak aus verschiedenen Gründen nicht in Betracht. Einerseits besteht die bevorzugte Bildung von Säureamiden[1]), die man zur Gewinnung der Carbonsäuren dann erst durch eine weitere Operation zerlegen müßte (vgl. Kapitel: Carboxylgruppe):

$$R \cdot COOR^1 + NH_3 \rightarrow R \cdot CONH_2 + R^1OH$$
$$R \cdot CONH_2 + H_2O \rightarrow R \cdot COONH_4,$$

andererseits kann das entstehende fettsaure Ammoniak für die Verseifung hinderlich werden, wie dies W. Ostwald[2]) für das Ammoniumacetat nachgewiesen hat. Daß man indessen mit wässerigen Ammoniak auch normale Verseifungen ausführen kann, zeigen die oben gegebenen Beispiele, S. 529. Man macht aber von der Zerlegung durch Ammoniak namentlich in alkoholischem Medium Gebrauch, um für den Fall, daß der entstehende Alkohol im Vordergrund steht und die Säure verworfen wird, bequem und unter milden Bedingungen die Alkoholkomponente des Esters zu gewinnen. Man arbeitet dann möglichst bei Abwesenheit von Wasser.

1. A. W. Hofmann und Cahours[3]) spalten Oxalsäurediallylester durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Allylalkohol und Oxalsäureamid. Das zunächst erhaltene Reaktionsprodukt ist eine krystallin erstarrte Masse, die aus Oxalsäureamid, durchtränkt mit Allylalkohol besteht, und aus der sich der Allylalkohol durch Erhitzen in einem Chlorcalciumbade abdestillieren läßt.

2. Gräbe[4]) spaltet das Diacetylbenzoingelb, das durch Kochen mit Natronlauge seine Acetylgruppen nicht verliert durch Kochen mit ammoniakhaltigem Alkohol.

3. Vielfach verwendet wird alkoholisches Ammoniak zur Abspaltung von Acetylgruppen aus den Essigsäureestern der mehrwertigen Alkohole und der Zucker. Das Reagenz wirkt schon in der Kälte und schont daher die Objekte. Man benutzt Methyl- und äthylalkohlische Lösung. Als Nebenprodukte entstehen Acetamid bzw. Essigsäure-methyl- oder -äthylester, die letzteren als Reaktionsprodukte einer durch Ammoniak katalysierten Umesterung.

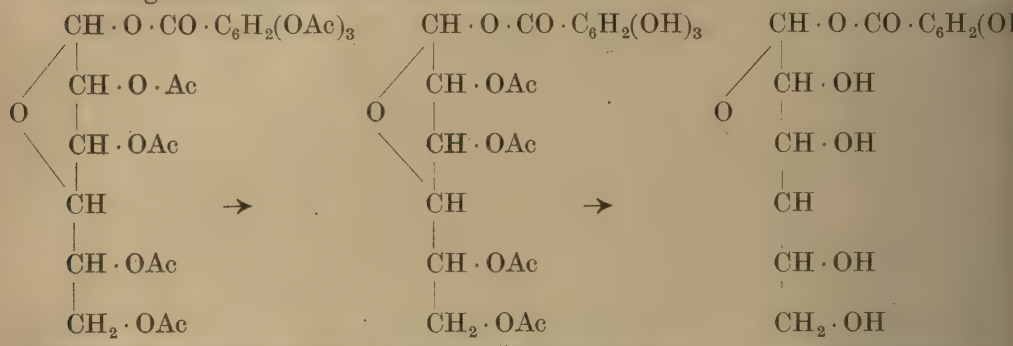
3. E. Fischer und B. Helfferich[5]) spalten die Acetate der Glykoside der Puringruppe mit methylalkoholischem Ammoniak in der Kälte.

Spaltung von Tetracetyl-theobromin-glykosid mit Ammoniak. 120 ccm trockner Methylalkohol werden mit Ammoniak unter Abschluß von Feuchtigkeit bei 0° gesättigt. Man fügt nun weitere 150 ccm trockenen Methylalkohol und 3 g Tetracetyl-theobromin-glykosid zu und schüttelt bei Zimmertemperatur, bis nach etwa 20 Minuten klare Lösung eingetreten ist. Nachdem die Flüssigkeit jetzt 3 Stunden bei 0° aufbewahrt worden ist, wird sie bei 20° unter geringem Druck möglichst rasch zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 12 ccm kaltem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle geklärt und unter Rühren nach und nach mit 120 ccm Aceton versetzt. Bald beginnt die Abscheidung des krystallisierten acetylfreien Glykosides. Ausbeute 1 g oder 50% der Theorie.

[1]) Liebig, A. *9*, 130 (1834). [2]) l. c.
[3]) Hofmann und Cahours, C. r. *42*, 217 (1856); J. *1856*, 582.
[4]) Graebe, B. *312*, 976 (1898).
[5]) E. Fischer und B. Helfferich, B. *47*, 218 (1914).

Bei sehr empfindlichen Glykosiden versagt auch diese wohl bis jetzt gelindeste Esterspaltung. Die acetylierten Glykoside des Allylthiouretans und ähnlicher Körper konnten so nicht zu den reinen acetylfreien Verbindungen gespalten werden[1]).

4. Fischer und Bergmann[2]) gelang die partielle Esterspaltung zusammengesetzter Ester der Tanninklasse:

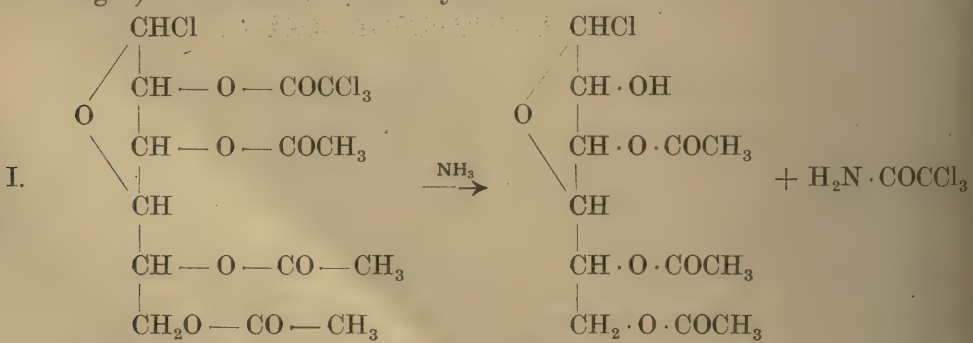


1-Triacetylgalloyl-tetracetyl-glykose — 1-Galloyl-2,3,5.6-tetracetyl-glykose — 1-Galloyl-glykose.

5. Auch substituierte Amine geben, auf gewisse Ester zur Einwirkung gebracht, die Spaltung in Alkohol und Säureamid. Eine ausführliche Untersuchung hierüber liegt von Auwers[3]) vor, der fand, daß halogenhaltige Phenolester durch Piperidin, Diäthylamin u. a. in Chloroform oder Benzollösung glatt und leicht teilweise unter 0° zu acetylfreien Phenolen gespalten werden. Dibrom-o-acetoxybenzylbromid wurde mit zwei Molekülen Piperidin in Chloroform gelöst, bei —10° zusammengegeben. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke wurde das Chloroform abgedunstet und der Rückstand mit Eiswasser verrieben. Dieser war das acetylfreie Dibrom-o-oxybenzyl-piperidin. Erst als in ätherischer Lösung bei —12 bis —15° gearbeitet wurde, konnte die Abspaltung von Acetyl verhindert werden.

6. Gorter[4]) spaltete das Acetat der Chlorogensäure mit Anilin in verdünnter alkoholischer Lösung. Mit schwachen Metallbasen, Magnesiumhydroxyd, tritt demgegenüber bereits weitergehende Spaltung des Depsides[5]) in Kaffee- und Chinasäure ein.

7. Eine partielle Esterspaltung mit Ammoniak in Äther gelang P. Brigl[6]) in Mischestern der Glykose:



[1]) W. Schneider, Clibbens, Hüllweck, Steibelt, B. *47*, 1259, 2218 (1914).
[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1763, 1794, 1801, 1802 (1918).
[3]) Auwers, A. *302*, 150 (1898); B. *32*, 2991 (1899); A. *332*, 214 (1904).
[4]) Gorter, A. *359*, 232 (1908).
[5]) Vgl. K. Freudenberg, B. *53*, 953 (1920). [6]) P. Brigl, H. *116*, 39 (1921).

Spaltung von 1-Chlor-2-Trichloracetyl-3,5,6-Triacetyl-glykose mit ätherischem Ammoniak. Es wird zunächst trockener Äther bei Zimmertemperatur (16°) mit Ammoniak gesättigt, dann nachträglich auf 0° abgekühlt. Mit dieser ammoniakalischen Lösung übergießt man die feingepulverte 1-Chlor-2-Trichloracetyl-3,5,6-Triacetyl-glykose (I) in einer auch auf 0° vorgekühlten Stöpselflasche und zwar mit je 20 ccm auf jedes Gramm. Man kann bequem gleichzeitig 20 g verarbeiten. Beim Schütteln verschwindet das Ausgangsmaterial rasch, jedoch noch bevor die letzten Partikelchen gelöst sind, beginnt schon eine Trübung, die bald zu einer Krystallisation fein in der ganzen Masse verteilter Nadelgruppen wird. Nach ½stündigem Stehen in Eis wird abgesaugt. Man erhält so 67% des Ausgangsmaterials an reinem Rohprodukt, während sich 69% berechnen. Zur Reinigung wird aus der 10fachen Menge Essigester, wobei die Hälfte des Rohproduktes in der Mutterlauge bleibt, umkrystallisiert. Schm. 158°.

C. Alkoholyse.

Überblick.

Ganz analog der Spaltung von Ester durch wasserfreie Säure in Säurekomponente und Alkoholderivat (I), kann man auch Ester durch wasserfreien Alkohol spalten; das Radikal des zugegebenen Alkohols tritt an Stelle des Alkoholradikals des Esters (II).

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot COOC_2H_5 + HX = CH_3\cdot COOH + XC_2H_5$$

X = beliebiger Säurerest.

$$\text{II.}\quad CH_3\cdot COOC_2H_5 + ROH = CH_3\cdot COOR + C_2H_5OH$$

R = beliebiges Radikal.

Die Spaltung durch Alkohol tritt an die Seite der Spaltung durch Säure (Acidolyse). Man bezeichnet sie als Alkoholyse oder auch als Umesterung. Unter den Begriff der Umesterung fällt auch die Acidolyse, und so ist es notwendig, im besonderen für die Spaltung durch Alkohole den Begriff der Alkoholyse einzuführen. Die Alkoholyse ist in allen Fällen eine rückläufige Reaktion und läßt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$R\cdot COOR_1 + R_2OH \rightleftarrows R\cdot COOR_2 + R_1OH$$

Die Alkoholyse kann sich

α) ohne Reaktionsbeschleuniger

abspielen. Sie wird in der Mehrzahl der Fälle durch katalytische Zusätze beschleunigt. Als katalytische Zusätze kommen in Frage:

β) Säuren,
γ) Alkali inkl. Ammoniak,
δ) Natriumalkoholat,
ε) Enzyme.

Beispiele für die Alkoholyse sind seit langem bekannt geworden. Schon im Jahre 1852 hat Duffy[1]) die wichtige Beobachtung gemacht, daß beim Kochen von Fetten mit einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung Stearinsäureäthylester, beim Kochen mit Natriumamylat in Amylalkohol Stearinsäureamylester entsteht. 1857 erkannte I. Bouis[2]), daß beim Behandeln einer ätherisch-alkoholischen Stearinlösung mit Kalilauge Stearinsäureäthylester entsteht. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich dann in der Folgezeit.

[1]) Duffy, Soc. *5*, 303; J. *1852*, 513.
[2]) I. Bouis, C. r. *45*, 35; J. pr. *1857*, 52, 308.

Auch wurde die Gültigkeit der Reaktion für einfache Ester erkannt. So haben Friedel und Crafts[1]) gefunden, daß bei der Berührung von Essigsäureäthylester und Amylalkohol Essigsäureamylester und Äthylalkohol sich bilden, sowie umgekehrt aus Essigsäureamylester und Äthylalkohol Amylalkohol und Essigsäureäthylester entsteht. Purdie[2]) fand, daß solche Verdrängungsreaktionen allgemein außerordentlich leicht durch Natriumalkylat, durch Kaliumcarbonat oder auch durch Borax oder Chlorzink katalysiert werden. Die Reaktion der Umesterung hob sich also bereits in den 80er Jahren als eine Eigentümlichkeit nicht nur der Glycerinester, sondern vieler Estertypen ab. Eingehend durchgearbeitet wurde die Reaktion für die Glycerinester im Jahre 1898 von Henriques[3]), der nachwies, daß die quantitative Umesterung von Estern der Glycerinreihe in alkoholischer Lösung durch geringe Mengen von Alkali erfolgt.

1901 hatte Haller[4]) die Beschleunigung der Umesterung durch kleine Mengen von Mineralsäuren entdeckt und A. Grün u. a. haben sie auf die mehrwertigen Ester des Glycerins übertragen[5]). Angeregt durch Beobachtung bei Phenolcarbonsäuren haben Emil Fischer und Mitarbeiter[6]) unter bestimmten Bedingungen eine Acylwanderung bei gemischten Säureestern des Glycerins beobachtet. Fischer stellte fest, daß beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Verbindungen vom Typus

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ X & & OR & & OR \end{array}$$

während der Substitution ein Säurerest wandert, so daß nicht der erwartete, sondern der isomere Diacylester entsteht:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OR & & OH & & OR \end{array}$$

Fischer versucht die Bildung durch Annahme von Zwischenprodukten zu erklären. Wir glauben die am nächsten liegende Annahme ist die Auffassung dieser Reaktion als einer intramolekularen Umesterung, wobei prinzipiell keine anderen Annahmen gemacht zu werden brauchen, wie für den innermolekularen Umesterungsvorgang.

α) Ohne Katalysator.

1. Soviel ich sehe, hat den ersten Umesterungsversuch ohne Katalysator E. Demole[7]) im Jahre 1875 beschrieben. Er spaltet Glycoldiacetat durch 18stündiges Kochen mit 91%igen Äthylalkohol in Monoacetin, Äthylacetat und Essigsäure:

---

[1]) Friedel und Crafts, A. *130*, 198 (1864); *133*, 207 (1865); Israel, A. *231*, 220 (1885); Isbert, A. *234*, 160, 166 (1886).

[2]) Purdie, B. *20*, 1555 (1887); Soc. *47*, 862 (1885); *51*, 628 (1887); Purdie und Marshall, Soc. *53*, 391 (1888); vgl. auch Claisen, B. *20*, 646 (1887).

[3]) Henriques, Z. ang. *338*, 697 (1898).

[4]) Haller, C. r. *143*, 657 (1901).

[5]) A. Grün, Vgl. Chem. Umschau, *24*, Heft 2 (1917).

[6]) E. Fischer und Mitarbeiter, B. *51*, 45 (1918); B. *53*, 1622 (1920).

[7]) Demole, A. *177*, 49 (1875).

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} + C_2H_5OH \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot COCH_3 \end{array} + CH_3 \cdot COOC_2H_5$$

2. A. Grün[1]) übertrug die Reaktion auf die höheren Fettsäureglyceride und spaltete Tristearin durch Alkohol in Fettsäureäthylester und Glycerin.

Umwandlung von Tristearin durch Alkohol in Fettsäureäthylester und Glycerin. Je 20 g Tristearin wurden mit 20 g absolutem Äthylalkohol in Autoklaven 5, 10 und 15 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der unverbrauchte Alkohol zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand durch Umschmelzen auf Wasser von den letzten Alkoholresten und von Glycerin befreit und dann getrocknet. Zur Bestimmung des gebildeten Stearinsäureäthylesters wurde dieser bei 3 mm Druck aus dem Rückstand abdestilliert, wobei er restlos zwischen 175—180° überging.

Von Tristearin wurden in Stearinsäureäthylester verwandelt, nach

Stunden:	5	10	15
Prozente:	12,7	13,0	12,0

Ähnlich verlief die Umesterung mit Isoamylalkohol, die Ausbeute an Ester betrug nach

Stunden:	5	15
Prozente:	14,3	14,0

Die Umesterung von Tristearin mit Äthyl und Isoamylalkohol ließ sich bei höherer Temperatur und durch Herstellung besonders günstiger Löslichkeitsverhältnisse bis auf 50% steigern.

3. Unter Umständen tritt Umesterung ohne Zusätze bereits beim Umkrystallisieren acetylgruppenhaltiger Körper aus Methyl- oder Äthylalkohol ein. So empfehlen E. Fischer und Bergmann[2]) für das Umlösen von Acetylester, die ähnlich aufgebaut sind, wie die 1-Triacetylgalloyl-2,3,5,6-Tetracetylglykose die Operation möglichst rasch auszuführen und auch den anhaftenden Methylalkohol hinterher schnell zu entfernen, weil die Gefahr besteht, daß durch Alkoholyse ein Teil der Acetylgruppen abgespalten wird. Man merkt dies sehr rasch daran, daß Präparate in Frage stehender Art, die ohne Befolgung der Vorsichtsmaßregel dargestellt sind, einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigen. Besonders groß wird die Gefahr der teilweisen Abspaltung von Acetyl durch den Methylalkohol, wenn noch Säuren auch nur in kleiner Menge zugegen sind.

4. Auch zwischen Estern anorganischer Säuren erfolgt mit einem Alkohol unter Umständen Umesterung. Bertoni zeigte, daß durch Einwirkung von Methylalkohol auf Salpetrigsäureester des Glycerins Methylnitrit und Glycerin entstehen.

β) Mit Säurezusatz.

1. Die Alkoholyse bei Gegenwart von Säuren ist von A. Haller[3]) und Mitarbeiter entdeckt worden. Sie haben die Reaktion ausschließlich bei Fetten untersucht. Durch Kochen des Fettes mit einer 1—3%igen absoluten methylalkoholischen Lösung am Rückflußkühler lassen sich die Fette

[1]) A. Grün, B. *54*, 294 (1921).

[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1792 (1918).

[3]) A. Haller und Mitarbeiter, C. r. *143*, 657 (1906); C. *1907*, I. 151; C. r. *143*, 803 (1906); C. *1907*, I. 421; C. r. *144*, 462 (1907); *146*, 259 (1908).

am besten in Glycerin und Fettsäuremethylester spalten. Ist beim Kochen die Reaktionsmasse homogen geworden, so gießt man die Flüssigkeit in Kochsalzlösung und fraktioniert die sich ausscheidenden Ester zweckmäßig im Vakuum. Läßt sich trotz längeren Kochens eine homogene Flüssigkeit nicht erzielen, so gießt man die obere Schicht der Reaktionsmasse ab, und behandelt das zurückbleibende Fett mit neuen Mengen alkoholischer Salzsäure. Es wird die Schwierigkeit hervorgehoben, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäuremethylester völlig von dem anhaftenden Ölsäureester zu trennen.

2. Die saure Alkoholyse hat bei der Abspaltung des Phytol aus dem Chlorophyll wichtige präparative Dienste geleistet.

Willstätter und Stoll[1]) haben das Phäophytin durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure in Methylphäophorbid und Phytol zerlegt:

$$[C_{32}H_{32}ON_4](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) \rightarrow [C_{32}H_{32}ON_4](COOCH_3)(COOCH_3) + C_{20}H_{39}OH.$$

Umwandlung von Phäophytin mit methylalkoholischer Salzsäure in Methylphäophorbid und Phytol. 10 g Phäophytin werden möglichst fein zerdrückt mit 1 l Methylalkohol angeschüttelt und unter Umrühren, damit die Substanz nicht zusammenklebt, mit 100 ccm 22%iger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure versetzt. Beim Kochen unter Rückfluß wird die Methanolyse in 1 Stunde vollständig. Dann wird eine Probe nach dem Überführen in Äther quantitativ von 22%iger Salzsäure extrahiert, während diese mit ätherischer Phäophytinlösung gar nicht anfärbt. Die Flüssigkeit wird etwas abgekühlt, in 4 l Äther eingegossen, und der Methylalkohol mit Wasser herausgewaschen. Hiernach krystallisiert aus der Lösung bereits ein Teil des erhaltenen Esters aus, während weitere Mengen beim Konzentrieren der Lösung sich abscheiden. Hierbei erfolgt Trennung in die beiden Komponenten a und b. Die gesamte Ausbeute beträgt 6,2 g, d. i. 94% der Theorie. Die ätherische Mutterlauge enthält das abgespaltene Phytol, das durch die Wirkung der methylalkoholischen Salzsäure in seinen Methyläther verwandelt ist.

E. Fischer und M. Bergmann[2]) spalten acetylierte Phenolcarbonsäuren, sowie deren Ester mit Glykose durch Methylalkohol und Salzsäure bei Zimmertemperatur.

3. Spaltung von Acetylsalicylsäure mit Methylalkohol und Salzsäure. Eine Lösung von 5 g Acetylsalicylsäure in 50 ccm Methylalkohol wurde mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) versetzt und das Gemisch 4 Stunden bei 18° aufbewahrt. Als jetzt nach Zusatz von 100 ccm Wasser der Methylalkohol unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur zum größeren Teil verdampft wurde, schied sich die entstandene Salicylsäure in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 3,2 g oder 84% der Theorie.

4. Ebenso ließ sich Triacetylgallussäure verseifen, die mit 85% der Theorie in Gallussäure überging.

5. Spaltung von Penta-(pentaacetyl-m-digalloyl)-β-glykose mit Methylalkohol und Salzsäure wurde in Menge von 5 g in Lösung von 50 ccm Aceton bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 7 ccm wässeriger Salzsäure (D = 1,19) versetzt. Es erfolgt zunächst eine amorphe Fällung, die aber bei dauerndem Schütteln in etwa ½ Stunde wieder verschwindet. Man bewahrt noch 24 Stunden bei 15—20° auf, verdünnt dann mit etwas Wasser, versetzt unter Kühlung und dauernden Umschütteln mit 75 ccm n-Natronlauge und verdampft Aceton und Methylalkohol unter stark vermindertem Druck zum größten Teil. Dabei scheidet sich der Gerbstoff als braune zähe Masse ab. Sie wird nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Essigäther aufgenommen, der Essigäther mehrmals mit Wasser ge-

---

[1]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. J. Springer, Berlin 1913. Seite 280.

[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 833 (1919).

waschen und unter verminderten Druck verdampft. Da die zurückbleibende braune Masse noch eine kleine Menge Acetyl, einige Prozent der Gesamtmenge enthält, so wird die Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure genau in der zuvor beschriebenen Weise einmal wiederholt. Man erhält schließlich ein amorphes Produkt vom Aussehen der Tannine, dessen Menge nach dem Trocknen bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd etwa 2,8 g beträgt. Ein Gehalt an Acetyl ließ sich durch die von Fischer und Bergmann (B. *51*, 1768 [1918]) beschriebene Methode nicht mehr nachweisen.

Die acetylfreie α-Form ließ sich ebenso mit 90% der Theorie gewinnen.

γ) Mit Alkalizusatz.

1. Erfahrungen über die Alkoholyse unter Zusatz von Alkali liegen in mehreren Beispielen der Literatur vor. Kremann[1]) hat die Alkoholyse unter Zusatz von Natriumhydroxyd ausführlich studiert, und an Beispielen von Estern ein- und mehrwertiger Alkohole die Allgemeingültigkeit der Reaktion dargetan. Er führt den Nachweis, daß es sich dabei um eine katalytische Wirkung des Alkali handelt. Glykoldiacetat, Triacetin, Mannithexaacetat geben in überschüssigem Alkohol bei 60° mit 5%, 3% und 7% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Natriumhydroxyd sofort nach dem Vermischen einen Maximalwert von 93%, 86% und für Mannithexaacetat 88% der an Acetylgruppen entsprechenden Menge Essigester. Durch Zugabe von mehr Alkali (94% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge) wird die Ausbeute nicht erhöht.

2. Auch für die Alkoholyse von z. B. Amylacetat in methylalkoholischer Lösung durch Natriumhydroxyd beobachtete Kremann die Bildung von Essigsäuremethylester und Amylalkohol in unmeßbar kurzer Zeit.

3. Für die höheren Fettsäureester und aromatischen Ester des Glycerins hat Henriques[2]) die Alkoholyse durch Alkali durchgearbeitet.

Spaltung von Tribenzoin mit alkoholischer Natronlauge. 10 g Tribenzoin wurden in kalter alkoholischer Lösung mit 24,7 ccm alkoholischer n-Natronlauge (= 1/3 der zur völligen Verseifung nötigen Menge) versetzt und die klare Mischung über Nacht stehen gelassen. Alsdann wurde die stark nach Benzoesäureäthylester riechende Flüssigkeit mit Wasser unter Zugabe von etwas Sodalösung verdünnt, der unverseifte Anteil mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Die alkalische Lauge wurde nach dem Ansäuren ebenso mit Äther erschöpft, und so auch die gebildete Benzoesäure isoliert. Die Ausbeute an Benzoesäureäthylester betrug 7,18 g und an Benzoesäure 2,90 g. Auch als mit der Konzentration der Natronlauge auf 10% der Theorie heruntergegangen wurde, war die Spaltung des Tribenzoins vollständig erfolgt.

4. Spaltung von Tripalmitin mit alkoholischer Kalilauge. 5 g Tripalmitin wurden in 25 g Petroläther gelöst und mit 4,93 ccm alkoholischer Kalilauge (10 ccm = 11,34 ccm n-KOH = 1/3 der Theorie) versetzt. Die Trennung der Ester und Säuren erfolgte ähnlich wie beim Tribenzoinversuch. Die Ausbeute an Palmitinsäurethylester betrug 3,81 g, an entstandener Palmitinsäure 1,26 g.

5. E. Fischer[3]) ersetzte das Ätzalkali durch Pottasche und schafft durch Anwendung eines für den Katalysator unlöslichen Mediums besonders milde Bedingungen. E. Fischer überträgt auch die Reaktion auf Monoester mehrwertiger Alkohole und erhält so z. B. durch Schütteln von Monoacetin in Chloroform mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat Diacetin und Glykol.

---

[1]) Kremann, M. *26*, 783 (1905); *29*, 23 (1908); vgl. auch Allen Chem. News. *64*, 179 (1891). [2]) Henriques, Z. ang. *11*, I, 339 (1898).

[3]) E. Fischer, B. *53*, 1637 (1920).

$$2\ \begin{array}{l}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-O\cdot CO\cdot CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_2-O-COCH_3\\ |\\ CH_2-O-COCH_3\end{array} + \begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array}$$

Beim Monobenzoylglykol verläuft die Reaktion ebenso, wenn nicht bei Zimmertemperatur, sondern am Rückfluß gearbeitet wird.

6. Zur schonenden Abspaltung von Acetylgruppen aus Estern der Tanninklasse benutzte E. Fischer und Bergmann[1]) Äthylalkohol mit nur $^1/_5$ der berechneten Menge Natriumhydroxyd.

Spaltung von 1 (Acetyl-p-oxybenzoyl)-tetracetyl-β-glykose in p-Oxybenzoyl-β-glykose. 5 g feingepulvertes 1(Acetyl-p-oxybenzoyl)-tetracetyl-β-glykose werden in 50 ccm Alkohol suspendiert und dazu unter Umschütteln bei Zimmertemperatur 1 ccm wässerige 10n-Natronlauge (etwa 1 Mol) zugefügt. Die Krystalle verschwinden rasch und an ihre Stelle tritt eine starke, leicht ölige Trübung, gleichzeitig wird der Geruch von Essigester wahrnehmbar. Fügt man im Laufe der nächsten ½ Stunde in fünf Portionen 50 ccm Wasser zu, so erfolgt erst Abscheidung einer zähen Masse, die aber wieder in Lösung geht. Nach einer weiteren Stunde ist die Verseifung beendet. Zur Isolierung der Oxybenzoyl-Glykose dient das Bleisalz. Man versetzt die alkalisch reagierende Flüssigkeit mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 15 g Bleiacetat und fügt solange in kleinen Portionen starkes Ammoniak zu, bis sich der starke farblose Niederschlag nicht mehr vermehrt. Jetzt wird abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, in 250 ccm Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff völlig zersetzt, nach Zugabe von 150 ccm Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Verdampfen des Filtrates unter geringem Druck scheidet sich der Zuckerester krystallinisch ab. Ausbeute 1,65 g oder 56% der Theorie.

δ) Mit Natriumalkoholat.

1. Für die Alkoholyse von einfachen Estern hat I. Purdie[2]) zuerst reichhaltiges Material gegeben.

Essigsäuremethylester aus Essigsäureamylester. 50 g Essigsäureamylester wurden mit einer Auflösung von 0,44 g Natrium in 25 g Methylalkohol zusammengebracht, worauf sofort die Bildung von 55,8% Essigsäuremethylester erfolgte. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation.

2. **Zimtsäuremethylester aus Zimtsäureäthylester.** 10 g Zimtsäureäthylester wurden mit einer Auflösung von 0,10 g Natrium in der zweifachen Gewichtsmenge Methylalkohol zusammengebracht. Es ergaben sich nach dem Aufarbeiten 7,7 g Zimtsäuremethylester.

3. **Oxalsäuremethylester aus Oxalsäureäthylester.** 20 g Oxalsäureäthylester gaben in 45 g Methylalkohol und mit 0,02 g Natrium als Methylat 13 g Oxalsäuremethylester.

Purdie und W. Marshall[3]) haben die Reaktion an einer reichhaltigen Serie von Fällen studiert und gefunden, daß der Austausch der Radikale weitergehender ist, wenn ein kohlenstoffreicherer Alkohol auf einen Ester mit einfacherem Radikal einwirkt, als im umgekehrten Fall. Nur im Falle der Konkurrenz zwischen Methyl- und Isobutyl ist der Unterschied nicht groß. Als Katalysator der Umesterung wurde auch Chlorzink erprobt.

4. Umesterungen mit verschiedenen Alkoholen hat Peters[4]) am Acetessigester vorgenommen. Diese Versuche sind um so wichtiger, als sie zeigen, daß man mit Hilfe der Methode des Umesterns auch zu allen möglichen Estern

[1]) E. Fischer und Bergmann, B. *52*, 848 (1919).
[2]) Purdie, B. *20*, 1555 (1887).
[3]) Purdie und Marshall, Soc. *53*, 391 (1888).
[4]) Peters, B. *20*, 3323 (1887); Conrad und Epstein, B. *20*, 3057 (1887).

von solchen Säuren gelangen kann, die wegen ihrer Empfindlichkeit (z. B. Acetessigsäure) direkte Veresterungen nicht vertragen würden.

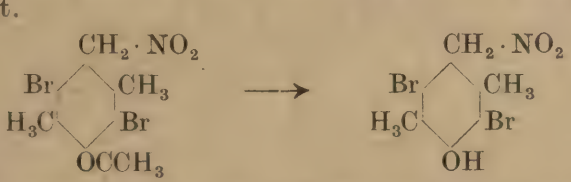
Acetessigsäureisobutylester wurde aus je 30 g gewöhnlichem Acetessigester mit 150 g Isobutylalkohol und 0,5 g Natrium sowohl bei 3wöchigem Stehen, als auch bei 2tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade in guter Ausbeute dargestellt. Ebenso befriedigende Ergebnisse erzielte man als 30 g des Acetessigesters mit 240 g Isobutylalkohol über freiem Feuer am Rückflußkühler gekocht wurden.

Äthylacetessigsäure-Isobutylester wurde leicht durch Erwärmung von Äthylacetessigsäure-äthylester mit der 8—10fachen Menge Isobutylalkohol und einer Spur Natrium auf dem Wasserbade erhalten.

5. Benzylbenzoat[1]) **aus Methylbenzoat und Benzylacetat:** 6,8 g destilliertes Methylbenzoat und 7,5 g destilliertes Benzylacetat wurden in 50 ccm trocknem Chloroform gelöst und nach Zugabe von 0,4 ccm 6,5%iger methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Natriummethylat schwamm flockig in der Flüssigkeit. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform verdampft und der Rückstand unter 9 mm Druck destilliert. Ausbeute an Benzylbenzoat betrug 1,8 g, an Methylbenzoat und Benzylacetat, die nicht getrennt wurden, 11,1 g.

6. Kossel und Obermüller[2]) spalten durch äthylalkoholisches Alkoholat Salicylsäurephenylester in Salicylsäureäthylester und Phenol.

7. Auwers und Schuhmann[3]) spalten empfindliche Ester nitrogruppenhaltiger Bromphenole unter Kühlung glatt mit methylalkoholischem Natriummethylat.



8. I. W. Brühl[4]) empfiehlt für die im alkoholischen Kali sowie mit starken Säuren nicht durchzuführende Verseifung alkylierter Kamphocarbonsäureester natriummethylathaltigen Methylalkohol, wodurch die Ester zum Teil bereits bei Zimmertemperatur gespalten werden.

9. Baisch[5]) verseift benzoylierte Zucker mit Natriumäthylathaltigem Äthylalkohol, um die Zuckerkomponente zu schonen und präparativ zu gewinnen und spaltet nach diesem Verfahren 5 g Pentabenzoylglykose glatt in Traubenzucker, den er isoliert und Benzoesäure.

E. Fischer und Bergmann[6]) spalten analog die Acetate von Glykose und Methylglycosid.

Spaltung von Pentaacetylglykose mit alkoholischem Natriumäthylat. Werden 1,5 g feingepulverte Pentacetylglykose mit 25 ccm wasserfreiem Alkohol und 3,8 ccm n/2-Natriumäthylatlösung übergossen, so geht der größere Teil schnell in Lösung. Schon nach wenigen Minuten tritt starker Geruch nach Essigäther auf, und es entsteht ein etwas gefärbter amorpher Niederschlag. Das Gemisch wurde noch ½ Stunde bis zur völligen Lösung der Pentacetylglykose geschüttelt und dann 24 Stunden bei 15—18° aufbewahrt. Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Äthylacetates wurde die Mischung auf einem Bad von 18° an der Wasserstrahlpumpe destilliert und

[1]) E. Fischer, B. *53*, 1641 (1920).
[2]) Kossel und Obermüller, H. *15*, 422.
[3]) Auwers und Schuhmann, B. *34*, 4269 (1901).
[4]) J. W. Brühl, B. *35*, 3624 (1902).
[5]) Baisch, H. *19*, 342. [6]) l. c.

und die Dämpfe in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wurde mit Wasser und 25 ccm Natronlauge versetzt und nach 24stündigem Stehen zurücktitriert. Es ergab sich eine 90%ige Abspaltung des Acetyls aus der Pentacetylglykose als Essigester. Die Glykose wurde in einem zweiten Versuch präparativ isoliert. Leichter erfolgt die präparative Isolierung auch der Zuckerkomponente im Falle der Umesterung von Tetracetyl-Methylglykosid. 3,6 g Tetracetat wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm alkaholischer n/4-Natriumäthylatlösung versetzt und 24 Stunden bei 15° aufbewahrt. Aus der farblosen Flüssigkeit hatte sich ein Teil des entstandenen Methylglykosides (0,4 g) in glänzenden Prismen abgeschieden. Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Natriums mit 5 ccm n-Schwefelsäure versetzt, filtriert und unter geringem Druck auf etwa 5 ccm eingeengt. Dabei erfolgte eine zweite Krystallisation des Glykosides (1 g). Die Gesamtausbeute an Methylglykosid betrug demnach 75% der Theorie.

10. Für die Fettchemie hat die Alkoholyse bei Gegenwart von Natriumalkoholat zum erstenmal durch die Arbeiten von Kossel und Obermüller[1]) eine präparative Bedeutung erhalten.

Die Verseifung der Fette mit natriumalkoholhaltigem Alkohol nach Kossel und Obermüller findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung des zu spaltenden Fettes in Benzol, Petroläther oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt. Es scheidet sich hierbei in kürzester Zeit ein leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält. Während 1 kg Wollfett nur durch 20stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann, erfordert es kaum mehr als die theoretische Menge Natriumalkoholat, um die Zerlegung in der Kälte innerhalb 24 Stunden zu vollenden. Bei der Reaktion mit weniger Natriumalkoholat entstehen nach Obermüller neben Glycerinnatrium die Fettsäureäthylester. Das Glycerinnatrium soll nach Obermüller durch Wasser, welches dem nicht völlig entwässerten Alkohol entstammt, in Glycerin und Natriumhydroxyd zerfallen, und das Natriumhydroxyd soll auf die Fettsäureäthylester unter Verseifung einwirken. Diese Vorstellung entspricht nicht mehr den neuesten Ergebnissen der Alkoholyse durch Natriumäthylat. Es handelt sich auch in den Kossel-Obermüllerschen Versuchen wohl unzweifelhaft um eine katalytische Wirkung, die auch ohne Gegenwart von Wasser vor sich geht.

Emil Fischer estert Salicylsäureester mit Glycerin um.

Glycerinsalicylin[2]): 4,6 g Glycerin und 7,6 g Salicylsäuremethylester wurden durch Zusatz von 8 ccm Pyridin zur Mischung gebracht, und mit 0,5 g Natriummethylat ($^1/_{100}$ Mol) 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Natriummethylat löste sich allmählich auf. Zum Schluß war die Lösung weinrot gefärbt. Pyridin und unveränderten Salicylsäuremethylester entfernte man durch Destillation im Vakuum bis zur Badtemperatur 170° bei 9 mm. Der ziemlich dickflüssige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die wässerige Schicht mit Kochsalz gesättigt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieben 3,5 g Glycerin-Salicyline zurück.

Auch Ammoniak kann bei der Umesterung wie die Alkalien wirken. Es ist hier nicht immer gesagt, daß bei der Einwirkung einer alkoholischen Ammoniaklösung auf Ester Spaltung zu Säureamid und Alkohol erfolgt. Beispiele für die Umesterung mit alkoholischen Ammoniak liegen vor. Er-

---

[1]) Kossel und Obermüller, H. *15*, 422.
[2]) E. Fischer, B. *53*, 1640 (1920).

hitzt man Ecgoninsäuremethylester[1]) mit einer bei 0° gesättigten wasserfreien äthylalkoholischen Ammoniaklösung 10—16 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100°, so resultiert nach dem Eindunsten ein schweres gelbes Öl, das aus einem Gemenge unverändert gebliebenen Methylesters und gebildeten Ecgoninäthylesters besteht.

ε) Mit Enzymen.

Mit den tierischen Lipasen konnten seither Alkoholysen nicht durchgeführt werden. Auch mit der Rhicinuslipase versagt nach Willstätter die Alkoholyse beim Chlorophyll[2]). Ein das Chlorophyll in den Blättern begleitendes Ferment, die Chlorophyllase ist aber befähigt, in methyl- und äthylalkoholischer wasserhaltiger Lösung den Farbstoff zu spalten[3]). Die Alkoholyse konnte so geleitet werden, daß sie für die Chlorophyllchemie präparativ nutzbar wurde. (Über die Umkehrbarkeit der Reaktion siehe Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, S. 13.)

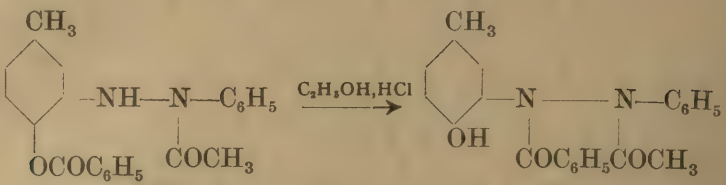
Enzymatische Alkoholyse von Chlorophyll. 1 kg Blattmehl von Heracleumblättern wird mit nur 90%igem Alkohol (2 Liter) angesetzt und unter zeitweisem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen. Schon nachwenigen Stunden ist bei gutem Enzymgehalt eine 80%ige Alkoholyse eingetreten, nach 12 Stunden soll eine Probe, in Äther übergeführt, an 22%ige Salzsäure allen Chlorophyllfarbstoff als Äthylphäophorbid abgeben, so daß die Ätherschicht durch zweimaliges Ausziehen mit dieser Säure reingelb und frei von Fluoreszenz wirkt. Der Wassergehalt des Alkohols bewirkt nicht in irgend erheblichem Maße neben der Umesterung Hydrolyse. Eine in Äther übergeführte Extraktprobe färbt nämlich in guten Versuchen n/100-KOH beim Durchschütteln nicht an. Nach Beendigung der Enzymreaktion filtriert man auf der Nutsche und wäscht mit 2½ l Aceton nach, und zwar ½ l weise unter abwechselndem kurzem Macerieren und Absaugen, wobei das Lösungsmittel Grünes und Gelbes quantitativ aus dem Mehl aufnimmt. Die vereinigte Alkohol- und Acetonlösung wird mit 150 g grobem Talk versetzt und im Laufe 1 Stunde unter Umrühren mit 4½ l Wasser verdünnt. Das Chlorophyllid scheidet sich mit vielen Beimischungen in schönen metallisch glänzenden Krystallchen aus, die der angewandte Talk bei einigem Stehen sammelt. Weitere Aufarbeitung vgl. Original, R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin, Springer, 1913. Seite 199.

ζ) Intramolekulare Umesterung.

Der Umesterung zwischen Ester und Alkohol steht die intramolekulare Umesterung zwischen Estergruppe und Alkoholgruppe an demselben Grundmolekül zur Seite. Man kann die Reaktion auch als Acylwanderung bezeichnen. Die Acylwanderung von einer Estergruppe an eine Aminogruppe ein und desselben Grundmoleküls ist eine längst bekannte Erscheinung. Man kann sie als eine intramolekulare Esterspaltung eines substituierten Amins auffassen:

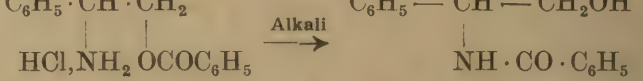
[1]) A. Einhorn u. F. Konek de Norwall, B. *26*, 969 (1893).
[2]) Willstätter, A. *378*, 24 (1910).
[3]) Willstätter, A. *378*, 18 (1910); *380* 148 (1911); *387*, 317 (1912); Willstätter und Stoll, Seite 199.

1. Beispiele dieser Art sind von K. Auwers u. a.[1]) in großer Zahl beschrieben worden.



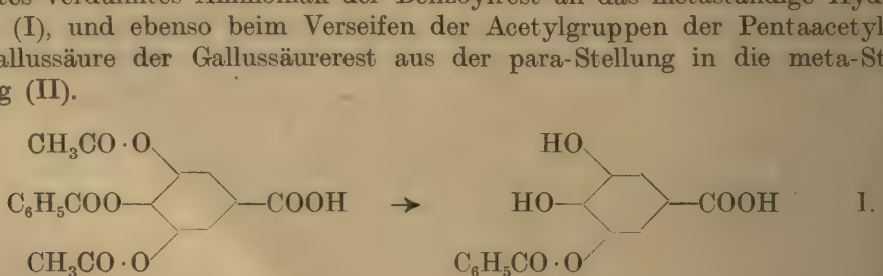
3,8 g 0-Benzoyl-Nβ-acetylhydrazo-p-Kresol[2]) löst man in Alkohol, fügt zu der heißen Lösung 5 ccm konzentrierte Salzsäure und kocht das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluß. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich die durchsichtigen Prismen des Nβ-Acetyl-Nα-benzoyl-hydrazo-p-kresols ab, die durch kurzes Verreiben mit verdünnter Natronlauge von einer kleinen Menge eines Nebenproduktes befreit werden. Umlösen aus Alkohol, dann aus Ligroin. Schm. 151,5.

2. Von den Beispielen, die S. Gabriel und Mitarbeiter[3]) aufgefunden haben, sei folgendes angeführt:



Wird das Chlorhydrat der Base mit einer wässerigen Ammoniaklösung oder mit Alkalilauge übersättigt, so fällt zunächst ein Öl aus, das offenbar im wesentlichen aus der freien Base besteht, da es sich, frisch gefällt, in Salzsäure wieder löst. Beim Reiben erstarrt es jedoch sehr schnell, zu einer weißen körnigen, nunmehr in Salzsäure unlöslichen Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther erwies sich das Präparat als Benzoyl-Aminomethyl-phenyl-carbinol. Schm. 148—149,5°.

3. Von E. Fischer und Bergmann[4]) wurde das analoge Verhalten für Ester der Gallussäure aufgefunden. So wandert in der p-Benzoyldiacetylgallussäure beim Abspalten der Acetylgruppen durch ebenfalls kaltes verdünntes Ammoniak der Benzoylrest an das metaständige Hydroxyl (I), und ebenso beim Verseifen der Acetylgruppen der Pentaacetyl-pdigallussäure der Gallussäurerest aus der para-Stellung in die meta-Stellung (II).



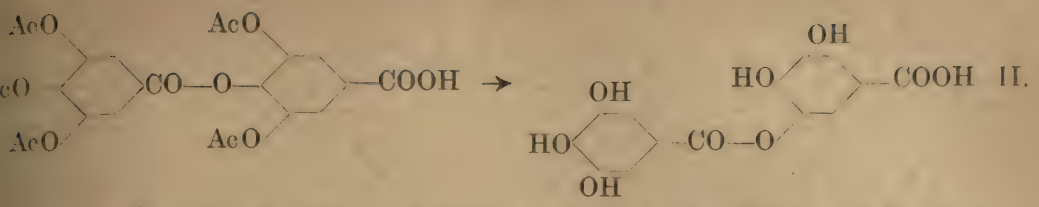
I.

[1]) Auwers und Eckardt, A. *359*, 341 (1908); S. Gabriel, A. *409*, 307 (1915); F. Wolfheim, B. *47*, 1447 (1914); S. Gabriel und J. Colman, B. *47*, 1871 (1914).

[2]) Auwers und Eckardt, l. c. 365.

[3]) S. Gabriel und Mitarbeiter, B. *47*, 1447 (1914).

[4]) E. Fischer und Bergmann, B. *51*, 52 (1918).



II.

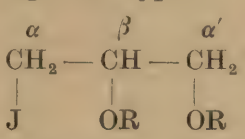
Die Verwandlung der 4-Benzoyl-3,5-diacetyl-gallussäure in 3-Benzoyl-gallussäure kann sowohl durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in essigsaurer Lösung wie auch durch Einwirkung von kaltem Ammoniak oder durch Behandlung mit schwach basischen Salzen, wie Natriumacetat in der Wärme ausgeführt werden. Am glattesten verläuft die saure Verseifung und ist deshalb für die Darstellung vorzuziehen.

Umwandlung von 4-Benzoyl-3,5-diacetyl-gallussäure in 3-Benzoyl-gallussäure. Die Lösung von 12 g 4-Benzoyl 3,5-diacetylgallussäure in 24 ccm warmem Eisessig wird mit 24 ccm wässeriger 5-n-Salzsäure versetzt und die klare Lösung, farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf 85—90° erhitzt. Nach spätestens 10 Minuten beginnt die Abscheidung von glitzernden mikroskopischen Prismen, deren Menge bei weiterem Erhitzen langsam zunimmt. Nach 3 Minuten ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Zur Vervollständigung der Abscheidung wird einige Zeit bei 0° aufbewahrt. Ausbeute 6,75 g oder etwa 80% der Theorie.

4. **Verwandlung der Pentacetyl-p-digallussäure in die m-Gallussäure.** 50 g gut gepulverte Pentacetyl-p-digallussäure werden mit 200 ccm Wasser zu einem dicken Brei angerührt und bei Ausschluß der Luft unter Eiskühlung und Umschütteln im Laufe von 10—15 Minuten mit 175 ccm 5-n-Ammoniak (8—9 Mol) versetzt; dabei entsteht eine klare weniggefärbte Lösung, die nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongofarbstoff versetzt wird. Bald beginnt die Abscheidung von Digallussäure in Form farbloser Flocken, die unter dem Mikroskop als glänzende, nicht deutlich krystallisierte Kügelchen erscheinen. Die weitere Reinigung vgl. Original. Ausbeute 19—20 g oder 65% der Theorie.

5. Eine analoge Umesterung ist dann weiterhin von E. Fischer und Mitarbeitern[1]) bei den Estern des Glycerins sowie bei Zuckerderivaten aufgefunden worden.

Wird in einer Verbindung vom Typus



J = Halogen, R = Säurerest.

das Halogen durch Hydroxyl ersetzt, so wandert der Säurerest aus der α-Stellung in die β-Stellung. Diese Wanderung wurde in mehreren Fällen beobachtet.

Umwandlung von α,β-Distearylglycerin-α'-jodhydrin in $\alpha\alpha'$-Distearylglycerin. 3,5 g α,β-Distearyl-α'-jodhydrin wurden in einer Mischung von 35 ccm Äthylalkohol und 3 ccm Wasser mit 3,5 g Silbernitrit etwa 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, bis alles Jod abgespalten war. Die heiß filtrierte Flüssigkeit hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbad ein dickes Öl, vermischt mit Silberverbindungen. Es wurde mit 150 ccm Äther aufgenommen und zur Klärung einige Minuten mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schied sich beim langsamen Verdunsten das $\alpha\alpha'$-Distearylglycerin krystallinisch ab. Ausbeute 2,3 g oder 77% der Theorie.

[1]) E. Fischer und Mitarbeiter, B. *53*, 1621 (1920).

6. Umwandlung von α,β-Di(p-nitro-benzoyl)-glycerin-α'-jodhydrin. 3,0 g **α,β-Di(-p-nitro-benzoyl)glycerin-α'-jodhydrin** werden in 40 ccm Propylalkohol gelöst, mit 2,0 g Silbernitrit und 5 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, dann heiß filtriert und auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand ist ein zähes Öl, das sich beim Verreiben mit Äther in ein Pulver verwandelt. Da es noch Silber enthält, wird es mit Wasser ausgekocht. Ausbeute 2,1 g oder 90% der Theorie.

7. Ein Beispiel für die Acylwanderung bei einem Rhamnosederivat haben E. Fischer und Mitarbeiter[1]) erbringen können, als sie Acetobromrhamnose mit Methylalkohol und Silbercarbonat behandelten (vgl. die Zusammenstellung, l. c., S. 2368).

Für die Beschreibung der Operationen muß auf das Original verwiesen werden.

[1]) E. Fischer und Mitarbeiter, B. *53*, 2362 (1920).

Kondensation

bearbeitet von

Dr. **Richard Kempf.**[1])

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin.

Mit 4 Abbildungen.

Einleitung.

I. Umschreibung des Begriffs Kondensation.

a) Über die Bedeutung und Zuständigkeit des Begriffs „Kondensation" herrscht noch vielfach Unklarheit in der chemischen Literatur. Man findet die Bezeichnung auf ganz verschiedene Reaktionen angewendet. Es sei daher hier zunächst eine Definition des Ausdrucks gegeben.

Rein physikalisch versteht man bekanntlich unter Kondensation, dem wörtlichen Sinn entsprechend, Verdichtungsvorgänge, z. B. die Verdichtung eines Gases zu einer Flüssigkeit durch Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung, ferner die Verdichtung statischer Elektrizität und ähnliche Erscheinungen.

Demgemäß müßte man bei sinngemäßer Übertragung des Begriffs auf chemische Vorgänge bei diesen nur dann von einer Kondensation sprechen, wenn eine Verdichtung, d. h. eine Volumverminderung der gasförmigen oder gasförmig gedachten Reaktionskomponenten, stattfindet, sich also die Zahl der Moleküle im reagierenden System vermindert. Dies tritt einmal bei Additionsvorgängen ein, z. B. bei der Anlagerung von Halogen an ungesättigte Verbindungen, etwa von Chlor an Äthylen:

$$\underset{\text{1 Vol.}}{CH_2{=}CH_2} + \underset{\text{1 Vol.}}{Cl_2} \rightarrow \underset{\text{1 Vol.}}{CH_2Cl{-}CH_2Cl}$$

oder bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldehyde:

$$C_6H_5 \cdot CHO + HCN \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN.$$

Zweitens ist dies der Fall bei Polymerisationen, z. B. bei der Bildung von Paraldehyd oder Metaldehyd aus Acetaldehyd:

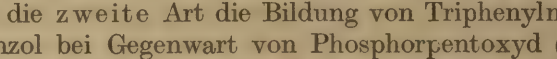
$$3\,CH_3 \cdot CHO \rightarrow (CH_3 \cdot CHO)_3.$$

[1]) Unter teilweiser Mitwirkung von Herrn cand. chem. Hans Pabst, der leider am 12. August 1921 in Tirol ein Opfer der Berge wurde.

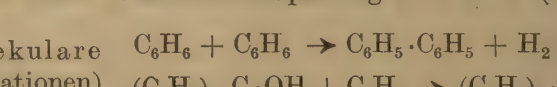
Logisch einwandfrei wäre es daher, diese beiden Reaktionsklassen unter dem gemeinsamen Begriff „Kondensation" zusammenzufassen, wie es auch vielfach geschieht.

Es hat sich jedoch in der Chemie daneben mehr und mehr eingebürgert [1]), die Bezeichnung Kondensation solchen Vorgängen vorzubehalten, bei denen zwar ebenfalls eine Neuverknüpfung von Atomen eintritt, aber außerdem Elemente (z. B. H_2, O_2, N_2) oder einfache chemische Verbindungen (z. B. H_2O, HCl, CO_2) unter den Reaktionsprodukten erscheinen. Je nachdem sich der Prozeß zwischen gleichen oder verschiedenen Molekülen oder im Einzelmolekül abspielt, lassen sich dann drei verschiedene Arten dieser Abspaltungskondensationen unterscheiden. Als typisches Beispiel für die erste Art solcher Prozesse („Selbstkondensation") sei die pyrogenetische Bildung von Diphenyl aus Benzol unter Wasserstoffabspaltung angeführt (I), als Beispiel für die zweite Art die Bildung von Triphenylmethan aus Benzhydrol und Benzol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (II) und als Beispiel für die dritte Art („innere Kondensation") der Übergang von Diphenylmethan unter Wasserstoffabspaltung in Fluoren (III):

I. } (Dimolekulare
II. } Kondensationen)



III. (Monomolekulare Kondensationen)



Da sich bei diesen chemischen Prozessen die Zahl der Moleküle nicht vermindert, im Gegenteil bei den inneren Kondensationen sogar vergrößert, erfährt das gasförmig gedachte System auch keine „Verdichtung" und die Bezeichnungsweise Kondensation ist mithin nicht ganz korrekt. Sie erscheint aber zur systematischen Unterscheidung dieser Vorgänge von den eigentlichen Additions- und Polymerisationsreaktionen durchaus zweckmäßig und soll deshalb auch hier beibehalten werden [2]). „Addition", „Polymerisation" und „Kondensation" werden also als nebengeordnete Begriffe betrachtet und nur die letztere wird in der vorliegenden Arbeit behandelt [3]).

b) Die Kondensationsprozesse werden weiterhin zweckmäßig in zwei große Gruppen gegliedert. Als „Kondensationen im engeren Sinne"

---

[1]) Vgl. z. B.: F. Beilstein, Org. Chemie, 3. Aufl. (1893), Bd. *1*, S. 59. — Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 4. Aufl. (1907), Bd. *2*, S. 622.

[2]) Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die fast allgemein übliche Bezeichnung „Benzoïn-Kondensation" für den Vorgang: $C_6H_5 \cdot CHO + CHO \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5$ unter den entwickelten Gesichtspunkten inkorrekt ist und durch „Benzoïndimerisation oder -addition" zu ersetzen wäre. Entsprechendes gilt für die Bezeichnung „Aldolkondensation", bei der allerdings nachträglich leicht Wasserabspaltung eintritt, so daß sich der Gesamtprozeß alsdann als typische Kondensation kennzeichnet:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O.$$

[3]) Additionsreaktionen sind in diesem Handbuch unter „Aldehyde und Ketone", (Bd. III) und „Chinone" (Bd. III), ferner in dem Kapitel „Doppelte und dreifache Bindung" (Bd. II) behandelt; die Polymerisationserscheinungen sind unter „Polymerisation und Depolymerisation" bearbeitet.

oder „Kernkondensationen“ [1]) mögen diejenigen Reaktionen bezeichnet werden, bei denen — wie in den obigen Beispielen — eine Neuverknüpfung zweier Kohlenstoffatome stattfindet, als „Kondensationen im weiteren Sinne“ solche, bei denen eine Neuverknüpfung zwischen anderen Elementen eintritt, z. B. zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, zwischen Stickstoff und Sauerstoff usw. Zu dieser Art von Kondensationen gehört u. a. das Alkylieren, Esterifizieren, Ätherifizieren, Acetalisieren.

Diese Scheidung der verschiedenen Arten von Kondensationsprozessen nach der Natur der Liganden rechtfertigt sich einmal rein äußerlich aus Zweckmäßigkeitsgründen, um das gewaltige Gebiet übersichtlich zu gestalten, sodann aber auch aus inneren Gründen infolge der Vorzugsstellung, die die Schaffung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen im Zusammenhang mit deren besonderen Festigkeit und Vielgestaltigkeit für die chemische Synthese bedeutet [2]) („Kernsynthesen“). Beruht doch gerade auf der Fähigkeit der Kohlenstoffatome zu gegenseitiger Verkettung, wodurch sich der Kohlenstoff vor allen anderen Elementen auszeichnet, die unendliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen der „organischen“ Chemie.

c) Es bleibt noch übrig, den Begriff „Synthese“ klar zu umschreiben und ihn von dem der „Kondensation“ scharf abzugrenzen [3]). Unter Synthese versteht man ganz allgemein jeden künstlichen Aufbau größerer Moleküle aus kleineren („Partialsynthese“), im äußersten Fall aus den Elementen („Totalsynthese“) [4]). Die Bezeichnung Synthese stellt also den übergeordneten Begriff jeglichen Aufbaues von Molekülen dar und umfaßt mithin alle drei Arten desselben: Addition, Polymerisation und Kondensation.

II. Die praktische Bedeutung der Kondensation.

Von den eben genannten drei wichtigsten Methoden der chemischen Synthese kommt der Kondensation zweifellos die größte praktische Bedeutung zu. Die mannigfachen wichtigen Erfolge der synthetischen Chemie bei der künstlichen Darstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln, Riech- und Süßstoffen, sowie vielen anderen wertvollen natürlichen Produkten sind in erster Linie der systematischen Anwendung der Kondensationsme-

[1]) Von A. v. Baeyer als „wahre“ Kondensationen bezeichnet (allerdings nur zur Unterscheidung von Polymerisationen, die unter Vermittlung eines anderen Elementes als C eintreten): A. Spl. *5*, 70 (67); vgl. auch C. Böttinger, A. *208*, 122 (81).

[2]) Siehe z. B.: A. Lieben, A. *146*, 210 (1868).

[3]) Vgl. dazu: A. Lieben, A. *146*, 205 u. 209ff. (1868).

[4]) Letzten Endes läuft überhaupt jede künstliche Darstellung von organischen Verbindungen, besonders auch von Naturprodukten, auf eine „Synthese“ hinaus, auch wenn den letzten entscheidenden Schritt z. B. nur eine Austauschreaktion zwischen längst bekannten Substanzen bildet. Denn schließlich ist es theoretisch möglich, jede organische Verbindung — oft allerdings nur über komplizierten Umwegen — aus den Elementen aufzubauen; daß es nur selten in Wirklichkeit geschieht, ist ausschließlich eine Zweckmäßigkeitsfrage von systematisch untergeordneter Bedeutung. Dementsprechend wird der Begriff der Synthese im weitesten Sinne vielfach für die Gesamtheit der künstlichen Darstellungsmethoden chemischer Verbindungen im Gegensatz zu deren einfachen Isolierung aus Naturprodukten angewendet (vgl z. B. Th. Posner, Synthetische Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1903, S. 2).

thoden zu danken, die sicher auch im Haushalt der lebenden Natur, sowohl in der Pflanzen- wie in der Tierwelt, eine wichtige Rolle spielen. Nach A. v. Baeyer erinnert z. B. die Friedel-Craftssche Kondensationsmethode in bezug auf die Mannigfaltigkeit ihrer Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute [1]), und seit jener Zeit sind noch einzelne ebenbürtige Verfahren aufgefunden worden.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der modernen chemischen Synthese bei der künstlichen Schaffung großer Molekülkomplexe sei erwähnt, daß bei den Polypeptid-Synthesen Emil Fischers das höchstmolekulare Produkt, ein aus 15 Glykokoll- und 3 l-Leucinresten bestehendes Octadecapeptid, ein Molargewicht von 1213 besaß (l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-oktaglycyl-glycin = $C_{48}H_{80}O_{19}N_{18}$) [2]). In der Depsidchemie gelang es demselben Forscher sogar, eine wohldefinierte, aus 405 Atomen gebildete Substanz vom Molargewicht = 4021 aufzubauen (ein Hepta-[tribenzoyl-galloyl]-p-jodphenyl-maltosazon = $C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2$) [3]).

Besonders wichtige Anwendungen hat die Kondensation im besonderen auch für den Aufbau ringförmiger Atomkomplexe aus Substanzen mit offenen Kohlenstoffketten und für die Darstellung größerer Ringsysteme aus gemischt aromatisch-aliphatischen Verbindungen gefunden. Es sei z. B. an die Bildung von Mesitylen aus Aceton (vgl. S. 699 ff.), sowie die verschiedenen Pyridin- und Chinolinsynthesen (vgl. S. 679, 702, 710, 711, 720, 722) erinnert (vgl. ferner S. 692, 698).

III. Abgrenzung und Einteilung des behandelten Stoffgebiets.

Wenn in der vorliegenden Arbeit das fast unabsehbare Gebiet der Kondensationsreaktionen auf dem eng begrenzten Raume von wenigen Druckbogen behandelt wird, so ist dies nur unter gewissen Einschränkungen und Vorbehalten möglich.

Zunächst sollen hier im wesentlichen nur die oben definierten „**Kern**kondensationen" behandelt werden, also nur die Vorgänge, bei denen unter Abspaltung von Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Wasser, organischen Komplexen usw., kurz von Elementen oder einfacher chemischer Verbindungen, eine Neuverkettung zweier oder mehrerer **Kohlenstoff**atome zustande kommt. „Kondensationen im weiteren Sinne" werden nur gelegentlich angeführt, wo es der Zusammenhang erfordert.

Trotz der Abgrenzung des Stoffes nach diesen Gesichtspunkten mußte nichts destoweniger auf Vollständigkeit verzichtet werden. Es konnte sich nur darum handeln, einige typische Kondensationsbeispiele von besonderer theoretischer oder praktischer Wichtigkeit zu beschreiben. Bei der Auswahl des Stoffs leitete hauptsächlich der Gesichtspunkt, möglichst Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit zu bringen, und bei der Beschreibung der einzelnen Reaktionen wurde vor allem die praktische Arbeitsmethodik in den Vordergrund gestellt, um für analoge Fälle allgemeine Richtlinien der Arbeitsweise an die Hand zu geben.

---

[1]) A. v. Baeyer, B. *12*, 642 (1879).
[2]) Emil Fischer, B. *40*, 1754 (1907).
[3]) Emil Fischer, B. *46*, 3287 (1913).

Auf Vollständigkeit in der Zusammenstellung der Kondensationsmethoden zu verzichten gebot sich um so eher, als eine große Anzahl Kondensationsprozesse an anderen Stellen des Handbuches ausführlich behandelt werden, z. B. die Synthesen durch Wasserstoffabspaltung unter „Oxydation" (vgl. Stoermer, Bd. II, S. 5ff.), die Synthesen durch Sauerstoffabspaltung unter „Reduktion" (vgl. Stoermer, Bd. II, S. 188ff.), die Synthesen unter Stickstoffabspaltung im Kapitel „Azo-, Diazo-, Hydrazokörper" (Bd. IV). Ferner sei bezüglich der besonders wichtigen Synthesen, die sich auf den Eintritt der Cyangruppe in organische Verbindungen gründen, auf den Abschnitt über „die Cyangruppe" (Bd. III.), bezüglich der Grignardschen Arbeitsmethoden auf den Abschnitt „Organo- u. Organazo-metallverbindungen (Bd. IV), und bezüglich der auf intramediärer Aldolbildung beruhenden Kondensationen (z. B. der Perkinschen Zimtsäuresynthese) auf das Kapitel „Die Carboxylgruppe" (Bd. III) verwiesen. An derselben Stelle sind auch die mannigfachen Kondensationen beschrieben, die Carbonsäure-ester eingehen (Acetessig-ester- und Malonsäure-ester-Synthesen). Endlich sind viele Kondensationen (z. B. die Friedel-Craftssche Synthese), die sich nur bei Anwesenheit bestimmter Katalysatoren vollziehen, in dem Kapitel „Katalyse" (Bd. II) von Meerwein bearbeitet worden und viele Aldehyd- und Ketonkondensationen in dem Kapitel „Aldehyde und Ketone" (Bd. III).

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptabschnitte. In einem allgemeinen und theoretischen Teil (A) werden zunächst die allmeinen Gesichtspunkte, soweit sie für ein erfolgreiches Arbeiten auf diesem Gebiet von Wichtigkeit erschienen, aus dem Wust der Einzeltatsachen herausgeschält; in einem speziellen und praktischen Teil (B) wird sodann auf die praktische Ausführung von Kondensationen im Einzelfall näher eingegangen und an typischen Musterbeispielen der Arbeitsgang vor Augen geführt.

A. Allgemeiner und theoretischer Teil.

Im folgenden wird zunächst die allgemeine Versuchstechnik bei der Ausführung von Kondensationen geschildert (Kapitel 1), sodann die Theorie der Kondensation, der „Reaktionsmechanismus", erörtert (Kapitel 2) und am Schluß eine Übersicht über die gebräuchlichsten Kondensationsmittel und ihre Anwendungskreise gegeben (Kapitel 3).

Kapitel 1.

Die allgemeine Arbeitsweise bei Kondensationen.

Es sei vorausgeschickt, daß die in diesem Kapitel geschilderten Methoden größtenteils auch auf Kondensationen im weiteren Sinne, besonders auf C-N-Kondensationen, anwendbar sind. Auf die besonderen Fälle der Pyrokondensationen und der Elektrosynthesen wird hier nicht näher eingegangen (siehe darüber Teil B).

a) Kondensation ohne Anwendung besonderer Zusatzstoffe („Autokondensation"[1]).

Die Arbeitsmethodik bei Kondensationen ist verhältnismäßig einfacher Art. Um Kondensation — sei es zwischen zwei Molekülen, sei es im Innern eines Molekülverbandes — herbeizuführen, genügt bei einer einheitlichen Substanz öfters bloßes Erhitzen, indem man sie entweder einfach destilliert (vgl. S. 715, 732) oder ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet („pyrogene Synthese"; vgl. Kap. 4, I).

Auch zur Kondensation zweier verschiedener Substanzen führt gelegentlich einfaches Zusammenschmelzen des innigen Gemisches der Komponenten (vgl. S. 632, 719) oder Erhitzen der gemeinsamen Lösung zum Ziel (S. 703). Je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Ausgangsstoffe arbeitet man in wässeriger, alkoholischer, eisessigsaurer Lösung usw. und erhitzt entweder in offenen Gefäßen auf dem Wasserbade oder über freier Flamme, bei leicht flüchtigen Substanzen am Rückflußkühler. Nur selten ist die Anwendung von Autoklaven oder Einschlußröhren notwendig (vgl. S. 665, 669, 679—681, 724).

In einzelnen Fällen mag es zur Beschleunigung der Umsetzung auch vorteilhaft sein, das Reaktionsgemisch — am besten in Glasröhren eingeschmolzen — dem Sonnenlicht auszusetzen. Denn nach Klinger werden „durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt, die auf chemischen Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden" darstellbar sind[2]). So geht z. B. Vanillin in alkoholischer, ätherischer oder acetoniger Lösung beim Stehen im Sonnenlicht in Divanillin (Dehydro-vanillin) über[3]):

$$\begin{array}{l} CH_3O \cdot C_6H_2(OH) \cdot CHO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3O \cdot C_6H_2(OH) \cdot CHO. \end{array}$$

Jedoch ergibt sich bei Durchsichtung der einschlägigen Literatur, namentlich der photochemischen Arbeiten von Klinger, Ciamician und Silber[4]), Paternò[5]) u. A., daß durch das Licht weniger Kondensationen im oben definierten Sinn, als besonders Additions- und Polymerisationsprozesse günstig beeinflußt werden (vgl. im übrigen den Abschnitt „Belichten", Houben, Bd. II).

b) Kondensation unter Zusatz eines Kondensationsmittels.

Die im vorstehenden geschilderte einfache Arbeitsweise genügt aber zur raschen und vollständigen Herbeiführung von Kondensationen nur verhältnismäßig selten. In den meisten Fällen bedarf es dafür des Zusatzes eines „Kondensationsmittels", d. h. eines Stoffes, meist anorganischer Natur, der die Umsetzung erleichtert (vgl. die Tabelle am Schluß der Arbeit).

---

[1]) Während also unter dem Begriff „**Selbst**kondensation" (vgl. oben, S. 550), alle Prozesse verstanden werden, bei denen sich zwei Moleküle ein und derselben chemischen Verbindung miteinander kondensieren, werden mit dem Ausdruck „**Auto**kondensation" alle freiwillig verlaufenden Kondensationsvorgänge zusammengefaßt.

[2]) H. Klinger und O. Staudke, B. *24*, 1340 (1891).

[3]) G. Ciamician und P. Silber, B. *34*, 1540 (1901).

[4]) G. Ciamician und P. Silber, B. *34*, 1530 (1901); *48*, 190 (1915).

[5]) E. Paternò, R. A. L. [5], *18*, I, 104 u. G. *39*, I, 237; C. *1909*, I, 1161 u. 1479.

Je nachdem die Wirkungsweise des Zusatzstoffes auf rein chemischen Reaktionen oder auf physikalisch-katalytische Beeinflussung des Prozesses zurückzuführen ist, lassen sich die Kondensationsmittel in zwei große Gruppen einteilen, ohne daß es jedoch immer möglich ist, eine scharfe Grenze zu ziehen.

Bei der ersten Gruppe handelt es sich um Stoffe, die die Spaltstücke der Reaktion chemisch binden und dadurch deren Loslösung aus den Stammkörpern erleichtern. Die hierdurch gelockerten oder freiwerdenden Affinitäten der zur verknüpfenden Atome bewirken dann den Zusammentritt der Rumpfmoleküle zu den Kondensationsprodukten.

Ist z. B. die erstrebte Kondensation theoretisch nur möglich, wenn die neu zu verknüpfenden Atome von Wasserstoff entblößt worden sind, so wirkt häufig der Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. von *Eisenchlorid*, *Kaliumpermanganat* u. dgl., günstig auf die Reaktion ein. Sind die Liganden zunächst von Sauerstoff zu befreien, so setzt man umgekehrt ein Reduktionsmittel hinzu, z. B. *Zink* oder *Zinn* und *Salzsäure*, um die Kondensation zu erleichtern oder überhaupt erst zu ermöglichen. Bilden Halogenatome die Spaltstücke, so kondensiert man zweckmäßig unter Zusatz von Metallen, die das Halogen energisch an sich zu reißen vermögen, wie z. B. *Natrium*, *Silber* oder *Kupfer*.

Verläuft die Kondensation unter Freiwerden von Wasser, indem z. B. die eine Reaktionskomponente Wasserstoff, die andere Sauerstoff abspaltet, so ist der Zusatz eines wasserbindenden Mittels, z. B. von *Chlorzink*, *Phosphor-pentoxyd*, *Schwefelsäure* oft von günstiger Wirkung. Tritt bei einer Kondensation Halogenwasserstoff aus, so fügt man zweckmäßig Stoffe zum Reaktionsgemisch, die entweder den Halogenwasserstoff völlig neutralisieren, wie *Natronhydrat*, *Calciumcarbonat*, *Pyridin*, oder ihn durch schwächere Säuren ersetzen und somit die Konzentration der aktuellen Wasserstoffionen vermindern, wie z. B. *Natriumacetat*, *Borax*, *tert. Natriumphosphat*.

Während in den angeführten Fällen die Wirkung des zugesetzten Kondensationsmittels offenbar eindeutig auf nicht umkehrbaren chemischen Prozessen beruht und daher der beste Erfolg mit dem stöchiometrischen Mengenverhältnis erzielt wird, sind bei der zweiten Gruppe der „katalytischen" Kondensationsmittel, deren Wirkungsweise allerdings nicht immer klar zutage liegt, oft nur geringe Mengen für den Erfolg genügend. Häufig sind mit Gewißheit Zwischenreaktionen auszunehmen, bei denen das Kondensationsmittel immer wieder regeneriert wird („Zwischenreaktionskatalysen"; vgl. das Kapitel „Katalyse", Bd. 2, z. B. S. 422, 423). Beispiele für derartige Kondensationsmittel bilden eine Reihe von Metallsalzen, die hauptsächlich Halogenwasserstoff abspaltend wirken, z. B. *Eisenchlorid*, *Aluminiumchlorid*, *Zinkchlorid* (siehe im übrigen Kap. 3 und die Schlußtabelle S. 737 ff.).

c) „Abtönen" des Reaktionsverlaufs durch die Auswahl des Kondensationsmittels.

Je nachdem man unter den für eine bestimmte Kondensationsart zur Verfügung stehenden Kondensationsmitteln die engere Wahl trifft, kann man den Reaktionsverlauf in ganz verschiedenem Grade beeinflussen, und

mitunter führt schon eine kleine Variation in der Auswahl des Zusatzstoffes und in der Art, wie man ihn anwendet, zu ganz verschiedenen Ergebnissen. Wie stark der Erfolg einer Kondensation von der richtigen Wahl des Kondensationsmittels abhängt, mögen folgende Beispiele erweisen.

Bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton zu o-Nitrophenyl-milchsäure-methylketon, einem Zwischenprodukt auf dem Wege zur Indigosynthese, erzielt man eine um 25% höhere Ausbeute, wenn man das zuerst von Baeyer angewandte *Natriumhydroxyd* durch *Natriumsulfit* oder *tert. Natriumphosphat* ersetzt (vgl. S. 695—696 u. 736). Ferner gelingt die Kondensation von Benzol mit Ameisensäurechlorid (d. h. einem Gemisch von HCl und CO) nicht mit dem für diese Art von Kondensationen sonst sehr wirksamem *Aluminiumchlorid*, sondern nur mit *Aluminiumbromid* oder *-jodid*, was auf die größere Löslichkeit der letzteren Salze zurückzuführen ist.

Aber auch der Wirkungsgrad ein- und desselben Kondensationsmittels läßt sich in gewissen Grenzen „abtönen“[1]). So soll z. B. ein Vermischen der Kondensationsmittel mit mindestens 50% Infusorienerde (Kieselgur) ihre Wirksamkeit ganz allgemein erheblich steigern[2]). Die Erscheinung läßt sich daraus erklären, daß sich der Zusatzstoff über eine große Oberfläche verbreitet und in den mit ihm imprägnierten Kapillaren des Kieselgurs eine starke Oberflächenspannung entsteht. Man läßt entweder die wässerige Lösung des Kondensationsmittels von der Infusorienerde aufsaugen und verdampft dann das Wasser[2]), oder man setzt die Infusorienerde, frisch ausgeglüht, direkt zum Reaktionsgemisch[3]) (vergl. S. 570).

In anderen Fällen kann das Zumischen von trockenem Sand zweckmäßig sein (vgl. S. 570, 572, 584, 614, 615, 641).

Endlich hängt der Erfolg einer Kondensation häufig von Menge und Art des angewandten Lösungsmittels ab. Eine je verdünntere Lösung man anwendet, um so milder wird im allgemeinen der Reaktionsverlauf sein. Führt man den Prozeß unter gewöhnlichem Druck beim Siedepunkt des Lösungsmittels aus, wie es vielfach geschieht, so wird die Reaktion im allgemeinen um so heftiger verlaufen, das Kondensationsmittel um so energischer wirken, je höher der Siedepunkt des benutzten Lösungsmittels liegt (vgl. z. B. Kap. 3 unter *Aluminiumchlorid*, S. 573).

Zur Erleichterung der Wahl des Kondensations- und des Lösungsmittels mögen im übrigen die Angaben des Kap. 3 dienen (vgl. ferner die tabellarische Übersicht über die Kondensationsmittel am Schlusse der Arbeit).

d) Einführung von Substituenten in die Ausgangsstoffe vor der Kondensation.

Aus zwei Gründen kann es zweckmäßig sein, in einen der Stammkörper, die man miteinander zu kondensieren beabsichtigt, zunächst Substituenten (die man nach der Reaktion ev. wieder entfernen kann) einzuführen: einmal, um leicht veränderliche Gruppen in den Ausgangsstoffen vor unerwünschten Eingriffen durch das Kondensationsmittel oder die andere Reaktionskomponente zu schützen, sodann um den eigentlichen Kondensationsvorgang zu erleichtern oder überhaupt zu ermöglichen.

---

[1]) Nach Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für org.-chem. Laboratorien, 4. Aufl. (1907), Bd. II, S. 631. [2]) G. Wendt, D. R. P. 75455; B. *27*, R. 814 (1894).
[3]) G. Wendt, J. pr. [2], *51*, 344 (1895).

Der erste Fall ist z. B. bei der Friedel-Craftsschen Ketonsynthese gegeben, wenn Substanzen kondensiert werden sollen, welche eine Hydroxyl- oder Aminogruppe enthalten. Da diese Gruppen gegen *Aluminiumchlorid* empfindlich sind, müssen sie vor der Kondensation durch Alkylierung oder Acetylierung zunächst geschützt werden. Statt von Säuren und Phenolen geht man besser von den entsprechenden Estern oder Äthern aus.

Bei Kondensationen organischer Basen genügt häufig die Gegenwart einer starken Säure, um die Aminogruppe zu schützen[1]) (vgl. S. 581, 583 u. 719).

Beispiele für den zweiten Fall, also für die Erleichterung von Kondensationen durch Einführung von Substituenten in die reagierenden Substanzen, lassen sich in großer Zahl anführen. Es handelt sich hierbei in erster Linie um die erhöhte Reaktionsfähigkeit von Methyl- und Methylengruppen, in deren Nachbarschaft sich „saure" oder „negative" Atomgruppen[2]) befinden. Während die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppe sowohl in aromatischen wie in aliphatischen Kohlenwasserstoffen überaus träge reagieren, werden sie sofort „gelockert", beweglicher gemacht und auch zu Kondensationen geneigter, sobald in ihre Nähe, bei Ringgebilden besonders in o- oder p-Stellung, ein negatives Radikal, etwa eine NO_2-, COOH-, CN-Gruppe, eingeführt wird.

Während z. B. Toluol selbst keinerlei Neigung zu Kondensationen, etwa mit Carbonyl- oder Nitrosokörpern, verrät, zeigen die Wasserstoffatome der Methylgruppe im o- und namentlich im p-Nitrotoluol unter gewissen Bedingungen eine auffallende Beweglichkeit[3]), indem sie z. B. unter dem Einfluß von *alkoholischem Alkali* eine Reihe von Kondensationen eingehen können. Jedoch ist die Lockerung der Wasserstoffatome nicht groß genug, um die Ausführung der wichtigen Sachs-Ehrlichschen Kondensation[4]) mit Nitrosodialphylanilin zu gestatten[5]). Diese Reaktion tritt dagegen in alkoholischer oder acetoniger Lösung unter der Einwirkung von *Soda* beim 2,4-Dinitro-, sowie 2,4,6-Trinitrotoluol[6]) äußerst glatt ein, ein Beweis dafür, daß die Häufung der Nitrogruppen die Beweglichkeit der Methylwasserstoffatome noch zu steigern vermag: $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 + NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow (NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O$.

Ebenso leicht kondensierbar verhält sich 2, 4-Dinitro-toluol gegenüber Benzaldehyd (vgl. S. 680).

Auch aromatische Aldehyde werden nach Einführung von Nitrogruppen in den Kern bedeutend reaktionsfähiger. Während sich z. B. nach A. v. Baeyer[7]) aliphatische Aldehyde bei Gegenwart von *konzentrierter Schwefel-*

[1]) O. Fischer, A. *206*, 86 (1881).

[2]) Viktor Meyer, B. *20*, 534, 2994 usw. (1887). — Nach Henrich, B. *32*, 673 (1899), ist für ein negatives Radikal kennzeichnend, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden vorkommen; vgl. auch: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 4. Aufl. (1921), S. 127.

[3]) A. Reissert, B. *30*, 1031 (1897).

[4]) P. Ehrlich und F. Sachs, B. *32*, 2341 (1899). — F. Sachs, B. *33*, 959 (1900). — F. Sachs und R. Kempf, B. *35*, 1224 (1902) usw.

[5]) R. Kempf, Dissertation, Berlin 1903, S. 17. — H. Kantorowicz, Dissertation, Berlin 1906, S. 10.

[6]) W. Everding, Dissertation, Berlin 1903.

[7]) Vgl. z. B.: A. v. Baeyer, B. *5*, 1094 (1872); *6*, 220 (1873).

säure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach folgendem Schema kondensieren lassen:

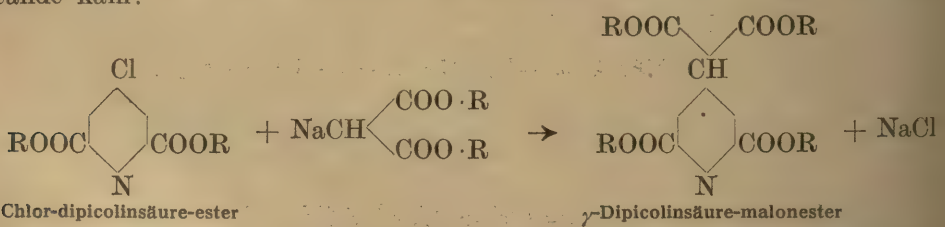
$$—CHO + 2\,C_6H_6 \rightarrow —CH\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O,$$

tritt diese Reaktion mit Benzaldehyd nicht ein, wohl aber mit m-Nitrobenzaldehyd [1]) und ebenso mit p-Nitrobenzaldehyd [2]). Auch mit aromatischen Aminen kondensieren sich diese beiden Nitrobenzaldehyde unter den gleichen Versuchsbedingungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu Triphenylmethanderivaten, während es z. B. nicht gelingt, Benzaldehyd auf diese Weise mit p-Toluidin zu kondensieren [3]). Endlich sei erwähnt, daß sich Benzaldehyd in Gegenwart von *Zinkchlorid* zwar mit Vanillin zu Benzaldivanillin kondensieren läßt [4]), daß aber diese Reaktion mit m- und p-Nitrobenzaldehyd schon bei niedrigerer Temperatur und mit beträchtlich besserer Ausbeute verläuft [5]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,{}^{(3)\ CH_3O}_{(4)\ HO}\rangle C_6H_3 \cdot CHO\ (1) \rightarrow$$

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH\langle{}^{(CH_3O)\cdot(OH)\cdot C_6H_2\cdot CHO}_{(CH_3O)\cdot(OH)\cdot C_6H_2\cdot CHO} + H_2O.$$

Auch in der Pyridinchemie lassen sich nach Einführung saurer Substituenten in den Kern öfters Reaktionen erzielen, die vorher nicht eintreten, wie folgender Fall beweist. Da die Einführung von Alkylgruppen in den Pyridinkern nach den in der aromatischen Reihe üblichen Methoden nicht gelingt, versuchten Koenigs und Jaeschke [6]) in einer bei aliphatischen Verbindungen üblichen Weise die γ-Halogen-pyridine, die eine weit größere Reaktionsfähigkeit als die Halogen-benzole zeigen, zu Kernkondensationen zu verwenden. Während aber das γ-Chlor-pyridin zu träge reagierte, um sich mit Natrium-malonester umzusetzen, zeigte sich nach Einführung zweier Carboxylgruppen in den Pyridinkern die Beweglichkeit des Chloratoms so weit erhöht, daß die gewünschte Kondensation zwischen den Estern zustande kam:



Chlor-dipicolinsäure-ester — γ-Dipicolinsäure-malonester

Durch Abspalten der vier Carboxylgruppen des Kondensationsproduktes gelangt man auf diese Weise zum γ-Picolin oder γ-Propyl-pyridin.

Wie saure Radikale die Kondensationsfähigkeit organischer Verbindungen erhöhen, so schwächen umgekehrt basische Radikale, wie die Amino-

[1]) O. Tschacher, B. *19*, 2463 (1886); *21*, 188 (1888).
[2]) F. Stolz, D. R. P. 40340; B. *20*, R. 615 (1887).
[3]) Aug. Bischler, B. *20*, 3302 (1887); *21*, 3207 (1888).
[4]) M. Rogow, B. *34*, 3881 (1901). [5]) M. Rogow, B. *35*, 1961 (1902).
[6]) E. Koenigs und W. Jaeschke, B. *54*, 1351 (1921).

gruppe, sie im allgemeinen ab. In solchen Fällen kann es besonders zweckmäßig sein, durch Einführung negativer Substituenten die Basizität zu vermindern. Während sich z. B. Benzaldehyd mit Benzylcyanid leicht zu α-Phenyl-zimmtsäurenitril kondensieren läßt[1]): $C_6H_5 \cdot CHO + H_2C\langle^{C_6H_5}_{CN} \rightarrow C_6H_5 \cdot CH{=}C\langle^{C_6H_5}_{CN} + H_2O$ und die analoge Reaktion auch mit Halogen-, Nitro- und Methoxyderivaten der beiden Komponenten eintritt[2]), zeigt sich o-Amino-benzaldehyd infolge seines basischen Charakters nicht zur Kondensation mit p-Nitrobenzylcyanid befähigt. Führt man aber eine Acetylgruppe am Aminostickstoff ein, so vollzieht sich die Reaktion ganz glatt[3]).

Auch die mehrfach vergeblich versuchte Synthese der im tierischen Organismus vorkommenden Glykocholsäure aus Cholalsäure und Glykokoll gelingt nur auf einem Umwege, indem der Ester der ersteren zunächst mittelst Hydrazinhydrat in das Monohydrazid übergeführt (I) und dieses dann mit Hilfe von salpetriger Säure in das Azid umgewandelt wird (II). Dieses Azid läßt sich in *alkalischer* Lösung unter Abspaltung von Stickstoffalkali mit Glykokoll zu glykocholsaurem Salz kondensieren (III), aus dem durch Einwirkung von Salzsäure die freie Glykocholsäure abgeschieden werden kann:

I. $C_{23}H_{39}O_3 \cdot COOC_2H_5 + NH_2 - NH_2 = C_{23}H_{39}O_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH$;

II. $C_{23}H_{39}O_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + NO \cdot OH = C_{23}H_{39}O_3 \cdot CO \cdot N_3 + 2\,H_2O$;

III. $C_{23}H_{39}O_3 \cdot CO \cdot N_3 + NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,NaOH = C_{23}H_{39}O_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COONa + NaN_3 + 2\,H_2O$.

Auf dem analogen Umweg gelingt die Kondensation von Cholalsäure mit Taurin zu Taurocholsäure, die der tierische Körper ebenfalls für seine physiologischen Zwecke aufbaut[4]).

e) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Kondensation.

In vielen Fällen ist die Isolierung des Kondensationsproduktes sehr einfach, da sich dieses infolge seines größeren Moleküls von den Ausgangsstoffen durch geringere Löslichkeit und Flüchtigkeit zu unterscheiden pflegt. Häufig scheidet es sich daher schon im Laufe der Reaktion aus der Lösung in fester Form ab und kann nach dem Abkühlen des Gemisches direkt abfiltriert werden.

In anderen Fällen destilliert man die unverändert gebliebenen, flüchtigen Ausgangsstoffe, sei es direkt, sei es mit Wasserdampf, zunächst ab, engt dann die Lösung ein und extrahiert sie mit Äther, Benzol od. dgl. Die endgültige Reinigung pflegt, wie üblich, durch Umkrystallisation oder fraktionierte Destillation vorgenommen zu werden.

Arbeitet man bei Gegenwart von Metallsalzen als Kondensationsmittel, so muß am Schluß des Prozesses gewöhnlich die zunächst entstandene Kom-

---

[1]) Viktor Meyer, A. *250*, 124 (1889).
[2]) H. V. Frost, A. *250*, 160 (1889). — P. Remse, B. *23*, 3134 (1890).
[3]) R. Pschorr, B. *31*, 1289 (1898)
[4]) S. Bondi und E. Müller, H. *47*, 499 (1906).

plexverbindung durch Wasser zerlegt werden. Man gießt in diesem Fall das Reaktionsgemisch in Eiswasser oder auf zerstoßenes Eis und äthert dann aus (vgl. im übrigen Kap. 2 und Teil B).

Kapitel 2.

Der Reaktionsmechanismus bei Kondensationen.

Wie bei vielen chemischen Reaktionen der organischen Chemie ist wohl auch bei den meisten, vielleicht bei allen Kondensationen als primärer Vorgang eine einfache molekulare Aneinanderlagerung der Reaktionskomponenten (oder ihrer Dissoziationsprodukte[1])) anzunehmen[2]). Mit den Fortschritten in der Verfeinerung der Untersuchungsmethoden sind diese häufig sehr unbeständigen Zwischenprodukte, die im allgemeinen leicht wieder zerfallen, immer zahlreicher nachgewiesen und isoliert worden. Die Entstehung derartiger Molekularverbindungen sucht man durch die Hypothese von den sog. „Partialvalenzen" zu erklären, die dabei abgesättigt werden[3]).

Bei Kondensationen, die bei Gegenwart von Metallsalzen, wie z. B. von *Aluminium-*, *Eisen-*, *Zinkchlorid* vor sich gehen, wurden solche labile Additionsverbindungen zwischen organischer Substanz und Kondensationsmittel vielfach festgestellt und isoliert, namentlich von Perrier, Gustavson, Nencki und Reddelien.

a) Nach Perrier[4]) spielt sich z. B. die Friedel-Craftssche Ketonsynthese bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* nach folgendem Schema in drei Phasen ab, wie Boeseken voll bestätigen konnte[5]):

I. $2\,R\cdot CO\cdot Cl + Al_2Cl_6 = (R\cdot CO\cdot Cl)_2,\ Al_2Cl_6,$

II. $(R\cdot CO\cdot Cl)_2,\ Al_2Cl_6 + 2\,R'\cdot H = 2\,HCl + (R\cdot CO\cdot R')_2,\ Al_2Cl_6,$

III. $(R\cdot CO\cdot R')_2,\ Al_2Cl_6 + nH_2O = 2\,R\cdot CO\cdot R' + Al_2Cl_6\cdot nH_2O.$

Hierbei bezeichnet R und R′ sowohl Aryle (C_6H_5 usw.) als auch Alphyle (CH_3 usw.). Diese Aufklärung des Reaktionsmechanismus wies auch praktisch der Arbeitsweise neue Wege. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute und Vermeidung schmieriger Nebenprodukte empfiehlt es sich nach Perrier, die intermediäre Doppelverbindung durch gelindes Erhitzen der äquimolekularen Mengen Säurechlorid und *Aluminiumchlorid* in reiner Form zu isolieren und sie dann in Schwefelkohlenstofflösung auf den betreffenden Kohlenwasserstoff bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung einwirken zu lassen. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Doppelverbindung des Ketons mit

---

[1]) W. Löb, Z. El. *11*, 507 (1904)

[2]) Kekulésche Additionstheorie; Aug. Kekulé, Lehrbuch der organ. Chemie. Bd. I, S. 142 (1867) — Siehe auch: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 4. Aufl. (1921), Braunschweig (F. Vieweg u. Sohn). — Jul. Schmidlin und R. Lang, B. *43*, 2806 (1910).

[3]) Vgl. z. B.: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 4. Aufl. (1921), S. 39. — G. Reddelien, A. *388*, 182 (1912).

[4]) G. Perrier, B. *33*, 815 (1900). — G. Perrier, C. r. *116*, 1298 (1893); B. *26*, R. 538 (1893).

[5]) J. Boeseken, Rec. *19*, 19 (1899); C. *1900*, I, 756. — J. Boeseken, Rec. *20*, 102 (1901); C. *1901*, I, 1263.

Aluminiumchlorid krystallinisch ab und kann mit kaltem Wasser zerlegt werden (vgl. S. 573).

Auch Gustavson[1]) fand bei der Friedel-Craftsschen Reaktion ähnliche Molekularverbindungen auf. Nach ihm entsteht z. B. bei der Einwirkung von einem Teil Äthylchlorid auf zwei Teile Benzol in Gegenwart von einem Teil *Aluminiumchlorid* zunächst unter bedeutender Wärmeentwicklung ein gelbes, öliges Produkt von folgender Zusammensetzung: $C_6H_3(C_2H_5)_3$, Al_2Cl_6. Diese Doppelverbindung hat fermentähnlichen Charakter. Sie ist befähigt, die verschiedensten Kohlenwasserstoffe, z. B. 6 Moleküle Benzol, 5 Toluol, 4 m-Xylol, 3 Mesitylen, 1 s-Triäthylbenzol usw., zu addieren und ihnen dabei erhöhte Reaktionsfähigkeit zu verleihen. Denn alle diese Doppelverbindungen kondensieren sich nun leicht, auch ohne Anwesenheit von weiterem Aluminiumchlorid, mit Halogenalkylen unter Salzsäureaustritt, und zwar reagieren hierbei in erster Linie die addierten Kohlenwasserstoffe, während das „Ferment" nur sehr langsam und allmählich in das völlig substituierte Endprodukt: $C_6(C_2H_5)_6$, Al_2Cl_6, übergeht; auch dieses verhält sich übrigens genau ebenso fermentartig wie das analoge Triäthylprodukt. Es genügt daher eine höchst geringe Menge Aluminiumchlorid-Doppelverbindung, um eine relativ große Menge eines Kohlenwasserstoffs mit Halogenalkyl zu kondensieren; jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des vorhandenen Ferments. Die Fermente selbst nehmen an den beschriebenen Umsetzungen nicht teil und werden lediglich von solchen Agentien, die Aluminiumchlorid zersetzen, wie z. B. Wasser, in ihre Komponenten zerlegt.

Aus den Versuchsergebnissen Gustavsons gehen folgende praktische Regeln hervor[2]). Wenn man Triäthylbenzol gewinnen will, so muß man die Reaktion bei einem Überschuß von Aluminiumchlorid ausführen; will man jedoch Mono- oder Diäthylbenzol darstellen, so muß man den Prozeß ohne freies Aluminiumchlorid, nur in Anwesenheit des Fermentes, vor sich gehen lassen. —

Auch wenn Aluminiumchlorid wasserabspaltend bei Kondensationen wirkt, bilden sich zunächst komplexe Verbindungen. Bei der Umsetzung von Phtalsäure-anhydrid mit Benzol bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* zu Benzoyl-benzoësäure addiert sich z. B. wahrscheinlich zunächst 1 Mol. Anhydrid, Chlorid und Benzol zu einem Zwischenprodukt, das dann Salzsäure abspaltet und in eine komplexe Verbindung übergeht, die sich von der Benzoyl-benzoësäure ableitet, nach folgendem Schema[3]):

$$C_8H_4O_3 + Al_2Cl_6 + C_6H_6 \rightarrow C_8H_4O_3 \cdot Al_2Cl_6 \cdot C_6H_6 \rightarrow C_{14}H_9O_3 \cdot Al_2Cl_5 + HCl \rightarrow$$

$$C_6H_4\begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ COOH \end{cases}$$

b) Ganz ähnlich wie Aluminiumchlorid verhält sich *Eisenchlorid* bei Kondensationen. Auch dieses Salz geht sowohl mit dem reagierenden Körper wie mit dem Reaktionsprodukt molekulare Verbindungen ein. Bei der Kon-

[1]) G. Gustavson, C. r. *136*, 1065; C. *1903*, I, 1333. — J. pr. [2] *68*, 209 (1903). — C. r. *140*, 940; C. *1905*, I, 1379. — J. pr. [2] *72*, 57 (1905); C. *1905*, II, 818.

[2]) G. Gustavson, J. pr. [2] *68*, 227 (1903).

[3]) G. Heller und K. Schülke, B. *41*, 3627 (1908).

densation von Benzoylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von *Eisenchlorid* bildet sich z. B. in der ersten Phase der Reaktion eine Additionsverbindung zwischen dem Säurechlorid und dem Kondensationsmittel (I). Durch die Molekularvereinigung wird das Chloratom im Benzoylchlorid besonders labil; es tritt mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Salzsäure aus und es entsteht eine Doppelverbindung von Benzophenon mit Eisenchlorid (II). Das schließlich krystallinisch ausfallende Endprodukt stellt ein Doppelsalz der beiden Eisenchloridverbindungen dar (III), das durch Wasser in Benzophenon, Benzoësäure, Salzsäure und Eisenchlorid zerlegt wird (IV)[1]):

I. $R \cdot CO \cdot Cl + FeCl_3 \rightarrow R \cdot CO \cdot Cl,\ FeCl_3$;

II. $R \cdot CO \cdot \boxed{Cl},\ FeCl_3 + \boxed{H} \cdot C_6H_5 \rightarrow R \cdot CO \cdot C_6H_5,\ FeCl_3 + HCl$;

III. $2\,R \cdot CO \cdot C_6H_5,\ FeCl_3 + R \cdot CO \cdot Cl,\ FeCl_3 \rightarrow (R \cdot CO \cdot C_6H_5,\ FeCl_3)_2 — R \cdot CO \cdot Cl,\ FeCl_3$;

IV. $(R \cdot CO \cdot C_6H_5,\ FeCl_3)_2 — R \cdot CO \cdot Cl,\ FeCl_3 + H_2O \rightarrow 2\,R \cdot CO \cdot C_6H_5 + R \cdot COOH + HCl + 3\,FeCl_3$.

c) Als drittes und letztes Beispiel für den Reaktionsmechanismus bei Kondensationen in Gegenwart von Metallsalzen sei auf die Wirkungsweise eines der gebräuchlichsten modernen Kondensationsmittel: des *Chlorzinks*, bei Kohlenstoff-Stickstoffkondensationen kurz eingegangen[2]). Auch hier hat sich ergeben, daß primäre Komplexverbindungen von der allgemeinen Form $(Amin)_2 \cdot ZnCl_2$ entstehen, die katalytisch stark wasserabspaltend und dadurch reaktionsbeschleunigend wirken[3]). Die Kondensation zwischen Benzophenon und Anilin verläuft z. B. wahrscheinlich nach folgendem Schema:

I. $ZnCl_2 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow (C_6H_5 \cdot NH_2)_2,\ ZnCl_2$ (Chlorzink-anilin);

II. $(C_6H_5)_2 \cdot CO + (C_6H_5 \cdot NH_2)_2,\ ZnCl_2 \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2 \cdot CO \\ (C_6H_5 \cdot NH_2)_2\end{matrix} \!\!\gg ZnCl_2$;

III. $(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdots ZnCl_2 \cdots (C_6H_5 \cdot NH_2)_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 + ZnCl_2(C_6H_5 \cdot NH_2)_2$;

IV. $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2 \cdot C{=}N \cdot C_6H_5 + H_2O$.

Die Reaktionen I und IV verlaufen fast momentan, II und III in wenigen Minuten. Es läßt sich somit die ungeheure Reaktionsbeschleunigung durch Zusatz von *Zinkchlorid* verstehen. Die Bildung des Ketoanils ist aber nie vollständig, indem sich offenbar zwischen diesem und seinen Komponenten ein Gleichgewicht einstellt:

$$\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!\gg CO + NH_2 \cdot C_6H_5 \rightleftarrows \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!\gg C{=}N \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Wie Chlorzink bilden auch andere Metallchloride, z. B. *Cadmiumsalze*, katalytisch wirkende Komplexamine. Die stärkste Wirkung üben aber *Zinksalze* aus.

---

[1]) M. Nencki, B. *32*, 2414 (1899). — G. Perrier, B. *33*, 816 (1900).
[2]) J. Kondakoff, J. pr. [2] *48*, 467 (1893).
[3]) G. Reddelien, A. *388*, 165 (1912).

d) Das charakteristische Merkmal der bisher behandelten Kondensations-Zwischenprodukte ist einmal ihre Mischung aus organischen und anorganischen Bestandteilen, sodann ihre „komplexe" Natur: ihre Bildung beruht auf einer bloßen Nebeneinanderlagerung der reagierenden Moleküle zu „Verbindungen höherer Ordnung" (heterogene Molekülverbindungen[1])) und kann nur durch die Annahme von „Partialvalenzen" erklärt werden.

Es bleibt noch übrig, auf eine zweite Art von Kondensations-Zwischenprodukten einzugehen, die zwar ebenfalls durch Addition von Molekülen entstehen, aber rein organischer Natur sind und durch die Betätigung der Hauptvalenzen der verknüpfenden Atome zustande kommen, so daß die Erklärung ihrer Konstitution keine Schwierigkeiten macht („Organische Verbindungen erster Ordnung").

Das klassische Beispiel für diese Art von Zwischenprodukten bei Kondensationen bildet das „Aldol", z. B. der β-Oxybutyraldehyd (II) als Zwischenstation beim Übergang von Acetaldehyd (I) in Crotonaldehyd (III[2])):

$$\underset{\text{(I)}}{CH_3 \cdot CHO} + CH_3 \cdot CHO \rightarrow \underset{\text{(II)}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CHO} + H_2O$$

Während in diesem Fall und ebenso bei einer Reihe anderer analoger Reaktionen[3]) der Zwischenkörper infolge seiner Beständigkeit längst genau bekannt und seine Konstitution sichergestellt ist, ist es in vielen anderen Fällen bisher nicht gelungen, ein Zwischenglied zu fassen. Es liegt aber natürlich nahe, trotzdem die intermediäre Bildung derartiger, auf die „Aufrichtung" des Sauerstoffatoms in Carbonylgruppen beruhender Additionsverbindungen als wahrscheinlich anzunehmen und ihre Nichtauffindbarkeit nur auf ihre geringe Beständigkeit, ihre kurze „Lebensdauer", zurückzuführen.

So gelingt es z. B. bei der Kondensation zwischen Carbonylkörpern und primären aromatischen Aminen zu den sog. „Schiffschen Basen" bei der gewöhnlichen Arbeitsweise nur in einzelnen Fällen, die intermediären Hydrate zu fassen, da sie einerseits leicht Wasser verlieren und in die Benzylidenverbindungen übergehen, andererseits leicht wieder in Carbonylkörper und Basen zerfallen. Wendet man aber einen Kunstgriff an, indem man bei Gegenwart von wässeriger *Salzsäure* arbeitet, so ist es leicht möglich, die additionellen Verbindungen als erste Phase bei der Kondensation zwischen aromatischen Aldehyden und Aminen zu isolieren, da die Produkte als Salze bei weitem beständiger sind, als in Form der freien Basen[4]). So entsteht z. B. aus Benzaldehyd und p-Nitranilin bei Gegenwart von *konz. Salzsäure* augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Additionsprodukt Benzaldehyd-p-nitranilin-Chlorhydrat: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, HCl. Noch weit beständiger als diese Verbindung erweisen sich die Aldehyd-Anilinsalze durch Eintritt von einer und namentlich mehrerer Hydroxylgruppen in das Molekül des Aldehyds. —

Ferner ist es gelungen, in den Reaktionsmechanismus der Kondensation zwischen Aldehyden und Malonsäure (oder deren Ester) bei Gegen-

[1]) P. Pfeiffer, Z. ang. *34*, 349 (1921).
[2]) Siehe z. B.: V. Grignard und J. Reif, Bl. [4] *1*, 114; C. *1907*, I, 1400.
[3]) Ad. Lieben, M. *22*, 289 (1901).
[4]) O. Dimroth und R. Zoeppritz, B. *35*, 984 (1902).

wart von organischen Aminen einen interessanten Einblick zu gewinnen. Bei diesen Prozessen reagieren primär zunächst die Aldehyde mit den organischen Basen unter Bildung von Alkyliden-aminen (Schiffschen Basen) und Alkyliden-bisaminen:

$$-CHO + -NH_2 \rightarrow -CH{=}N- \quad \text{u.} \quad -CHO + 2-NH_2 \rightarrow -CH\begin{matrix}NH- \\ NH-\end{matrix},$$

und erst diese Kondensationsprodukte setzen sich dann mit dem Malonester (und ähnlichen Verbindungen) um. Unter Rückbildung des Amins, also des Kondensationsmittels, wird hierbei die Alkylidengruppe auf den Malonester übertragen; es entstehen Alkyliden-malonester (bei aromatischen Aldehyden) und vorwiegend Alkyliden-bismalonester (bei fetten Aldehyden[1]). —

e) Überblickt man die im vorstehenden geschilderten Reaktionsvorgänge bei Anwendung katalytisch wirkender Kondensationsmittel, so ergibt sich als springender Punkt des Reaktionsmechanismus, daß sich der Katalysator stets zunächst mit der einen Reaktionskomponente, sei es komplex, sei es atomistisch, verbindet, und daß dieses Produkt dann mit der zweiten Reaktionskomponente reagiert, wahrscheinlich ebenfalls unter vorhergehender Anlagerung, also unter Bildung eines dreiteiligen Additionsmoleküls[2]) (vgl. oben S. 561, 562). Die Wirkungsweise des Katalysators erklärt sich dann daraus, daß er die reaktionslustigen Gruppen der beiden Moleküle räumlich nahe bringt[3]) und die Beweglichkeit der reagierenden Atome vergrößert.

Kapitel 3.

Kurze Charakteristik der wichtigsten Kondensationsmittel[4]).

(Die eingeklammerten Seitenzahlen beziehen sich auf den folgenden Abschnitt B, S. 592 ff.)

Wie oben dargelegt, hängt der Erfolg einer Kondensation wesentlich davon ab, daß man unter der großen Zahl der heute zur Verfügung stehenden Kondensationsmittel im Einzelfall die richtige Wahl trifft (vgl. S. 555 ff).

Jedoch muß betont werden, daß auch bei Kondensationen wie bei allen übrigen chemischen Prozessen daneben das Konzentrationsverhältnis, die Temperatur, die Einwirkungsdauer und das Lösungsmittel eine wichtige Rolle spielen. Paßt man die Versuchsbedingungen dem Kondensationsmittel an, so kann man häufig bei ein und derselben Reaktion auch mit verschiedenen Kondensationsmitteln eine günstige Wirkung erzielen (Beispiele siehe im Teil B).

Zur Erleichterung der Wahl einerseits des Kondensationsmittels, andererseits der Versuchsbedingungen wird im folgenden eine allgemeine Übersicht über die gebräuchlichsten Kondensationsmittel und ihre wichtigsten Anwendungsgebiete gegeben. Wenn nötig, wird ferner ihre Darstellung und die allgemeine Arbeitsweise mit ihnen beschrieben.

---

[1]) E. Knoevenagel, B. *31*, 2585 u. 2596 (1898); *37*, 4461 (1904) usw.

[2]) Vgl. z. B.: G. Heller und K. Schülke, B. *41*, 3627 (1908).

[3]) Siehe auch: M. Bergmann, Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Berlin (Jul. Springer) *1921*, S. 33.

[4]) Eine tabellarische Übersicht über die wichtigsten Kondensationsmittel findet sich am Schluß der vorliegenden Abhandlung (S. 737 ff).

Die Einteilung des Stoffes ergab sich von selbst nach der Art der abzuspaltenden Elemente oder Verbindungen. Es werden der Reihe nach die wichtigsten Kondensationsmittel behandelt, die eine Abspaltung der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Stickstoff, Schwefel, Metall, und der Verbindungen Halogenwasserstoff, Wasser, Ammoniak, Alkohol herbeizuführen oder zu beschleunigen vermögen.

Vorausgeschickt sei, daß als die weitaus am häufigsten gebrauchten Kondensationsmittel *Aluminiumchlorid* (Abspaltung von H_2, HCl, H_2O), *Schwefelsäure* (H_2O), *Zinkchlorid* (HCl, H_2O, NH_3, Alkohol), *Salzsäure* (H_2O, NH_3), in weiterem Abstande *Natriumäthylat* (H_2, HCl, H_2O, Alkohol) und *Magnesium* (Hlg, Hlg + OH usw.) zu bezeichnen sind. Das letztgenannte Metall hat namentlich in neuerer Zeit die ausgedehnteste und vielseitigste Anwendung gefunden.

a) Wasserstoff abspaltende Kondensationsmittel (Kap. 4, S. 592—609).

Bei Kondensationen, die unter Abspaltung von Wasserstoff aus den reagierenden Substanzen verlaufen, kann der Wasserstoff entweder frei als solcher entweichen, wie es bei den meisten pyrogenen Synthesen der Fall ist (S. 592 ff.), oder aber unter Mithilfe von Zusatzstoffen gebunden an Halogen oder Sauerstoff in Form von Salzsäure oder von Wasser austreten.

Die Bildung von Chlorwasserstoff ist gegeben, wenn bestimmte Metallsalze, wie z. B. wasserfreies *Aluminiumchlorid* (S. 601), *Antimontrichlorid* (S. 602) und *Zinntetrachlorid* (S. 602—603) zugesetzt werden, die unter Entwicklung von Salzsäure eine beschleunigende Wirkung ausüben. *Aluminiumchlorid* wurde häufig mit sehr gutem Erfolg zur Verknüpfung aromatischer Kerne benutzt in Fällen, wo man sonst *Bleioxyd* bei hohen Temperaturen anwandte[1]).

Im zweiten Fall sind einesteils Zusatzstoffe, die rein katalytisch oder durch Wasseranziehung die Wirkung des Oxydationsmittels verstärken, anderenteils die reinen Oxydationsmittel selbst zu unterscheiden.

Zur erstgenannten Gruppe, die hauptsächlich bei Oxydationen durch den Luftsauerstoff in Frage kommt, gehören ausschließlich basische Stoffe, durch deren Gegenwart bekanntlich zahlreiche Autoxydationen, wahrscheinlich z. T. auch durch Wasseranziehung, katalytisch stark beschleunigt werden (Alkalischmelzen). Für Kondensationen haben sich außer *Alkalihydrat* und *-alkoholat* auch *Alkali-amid*, *Anilin-natrium*, *Dinatriumcyanamid* und *Formamid* bewährt, so z. B. bei der Indigoschmelze (S. 603—604). Auch der Zusatz von energisch wasserbindenden Mitteln, wie *gebranntem Kalk* (S. 604), wirkt hierbei günstig. Im übrigen siehe unter g, S. 675 ff.

Unter den rein oxydativ wirksamen Zusatzstoffen sind fast alle der auch sonst üblichen Oxydationsmittel[2]) zu finden, z. B. **Metalloxyde und Superoxyde:** *Bleioxyd* (S. 605), *Bleisuperoxyd* (S. 605), *Mangansuperoxyd* (S. 606); die **Halogene:** *Chlor* (S. 606, 609), *Brom*, *Jod* (S. 606);

[1]) R. Scholl und J. Mansfeld, B. *43*, 1738 (1910). — R. Scholl und Chr. Seer, A. *394*, 116 (1912); *398*, 92 (1913); B. *55*, 109 und 330 (1922). — R. Scholl und H. Neumann, ebenda, S. 118. — R. Scholl und G. Schwarzer, ebenda, S. 324. [2]) M. Lange, B. *18*, 1918 (1885).

anorganische Säuren: *Salpetersäure* (S. 607), *Chromsäure* (S. 607), *Arsensäure* (S. 608) und **Metallsalze**: *Eisenchlorid* (S. 608—609), *Kaliumpermanganat* (S. 607), *Zinntetrachlorid*, *Mercurisalze* (S. 607—608).

In einzelnen Fällen haben sich auch *Nitrobenzol* (S. 608) und *Nitrophenol* (S. 722) als gelinde Oxydationsmittel bewährt. Das erstere geht, während es oxydierend wirkt, unter Stickstoffentwicklung in Benzol über[1]). Es bedarf zur vollen Entfaltung seiner Wirksamkeit meist eines Sauerstoffüberträgers (*Eisen oder Eisenchlorid*) oder eines wasserbindenden Mittels, wie z. B. *Chlorzink* (S. 608). —

Die wasserbindenden Kondensationsmittel sind im Zusammenhang unter g abgehandelt (S. 575 ff).

b) Sauerstoff abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 5, S. 609—612).

Als solche kommen die gewöhnlichen Reduktionsmittel in Betracht, z. B. *Zink* oder *Zinn* und *Salzsäure* (S. 609—611). Für gelinde Wirkungen eignet sich *Alkohol* unter Mithilfe des Sonnenlichts (S. 612), ferner *Traubenzucker* in alkalischer Lösung (S. 733).

Im übrigen sei auf den Abschnitt „Reduktion", Bd. II, S. 188 ff. verwiesen.

c) Halogen abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 6, S. 612—626).

Zu diesen gehören ausschließlich Metalle in feiner Verteilung, und zwar hauptsächlich *Silber* (S. 613—614), *Kupfer* (S. 615—617), *Natrium* (S. 617) und *Natriumamalgam* (S. 618).

Silber und *Kupfer* wirken in Form von sog. „molekularem" Silber oder als käufliche Silber- und Kupferbronze am günstigsten. Über die Bedeutung der Darstellungsweise des Silbers für dessen Wirksamkeit siehe Teil B, S. 614.

Darstellung molekularen Silbers[2].) *Reines, gut ausgewaschenes Chlorsilber wird in einem Batterieglase mit Wasser überschichtet und auf das Chlorsilber eine Tonzelle gestellt, die mehrere Zinkstangen enthält. Ein Stück Platinblech, an das ein Platindraht angeschweißt ist, wird in das Chlorsilber versenkt und dann der elektrische Strom durch Umwickeln der Zinkstangen mit dem Platindraht geschlossen. Fügt man einige Tropfen Salzsäure zu dem in der Zelle befindlichen Wasser, so läßt sich der Beginn der Reaktion wesentlich beschleunigen, und es gelingt, 250 g Chlorsilber innerhalb weniger Tage zu reduzieren. Um die Diffusion des Zinkchlorids möglichst zu beschränken, muß man dafür sorgen, daß die Flüssigkeit im Innern der Tonzelle stets tiefer steht als außen. Das graue pulvrige Silber wird zunächst mit Wasser, dann mit Ammoniak, hierauf wieder mit Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wird es auf 150° erhitzt und zuletzt, damit ein Präparat von einheitlicher Korngröße zur Verwendung gelangt, durch ein 100-Maschen-Sieb getrieben. —*

Auch durch Reduktion von Chlorsilber mit Eisen und verdünnter Schwefelsäure[3]*), mit Formaldehyd*[4]*) oder Traubenzucker*[5]*) in alkalischer Lösung usw. läßt sich molekulares Silber gewinnen.*

---

[1]) M. Lange, B. *18*, 1918 (1885).

[2]) M. Gomberg und L. H. Cone, B. *39*, 3286 (1906); vgl.: J. Wislicenus, A. *149*, 220 (1869)

[3]) Jul. Gorodetzky und C. Hell, B. *21*, 1801 (1888).

[4]) L. Vanino, B. *31*, 1765 (1898).

[5]) Vgl. z. B.: J. Volhard, Anleitung zur qualit. chem. Analyse v. H. v. Pechmann, 11. Aufl. (1904), S. 90.

In manchen Fällen ist ein Zusatz von Seesand zu staubförmigem Silber von Nutzen (S. 614).

Darstellung von Kupferpulver[1]). *In eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung trägt man so lange Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz schwachblauen Schimmer zeigt. Unter lebhafter Wärmeentwicklung scheidet sich ein äußerst fein verteiltes, schweres, dunkelrotes Kupferpulver ab; die darüberstehende Zinksulfatlösung wird abgegossen und das Kupferpulver mit kaltem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen. Um Spuren von Zink zu entfernen, setzt man so lange stark verdünnte Salzsäure hinzu, als Wasserstoffentwicklung stattfindet. Schließlich wird das Präparat abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man bewahrt es als feuchte Paste in gut schließenden Gefäßen auf, da es sich leicht an der Luft unter spontaner Erwärmung oxydiert. Jedoch läßt sich dieses „molekulare" Kupfer nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther auch in trockenem Zustande verwenden*[2]). —

Häufig erweist sich das im Handel vorkommende außerordentlich fein verteilte, reine Kupfer, die sog. ***Kupferbronze,*** *als ebenso brauchbar wie molekulares Kupfer und ist viel bequemer im Gebrauch als dieses. Vor der Benutzung muß man die technische Kupferbronze mit Ligroïn oder Äther waschen, um sie zu entfetten*[3]).

Auch *Kupferpulver*, das durch Reduktion von porösem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff bei möglichst gelinder Hitze hergestellt wird, erweist sich als wirksam (S. 615).

d) Stickstoff- und Schwefel abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 7, S. 627—629; Kap. 8, S. 629).

Bei der Kondensation von Diazoverbindungen dient zur Abspaltung von Stickstoff, ferner bei der Umwandlung von Senfölen in Nitrile zur Abspaltung von Schwefel, ebenfalls *Kupferpulver* (S. 627—628 u. 629).

e) Metall abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 9, S. 629—631).

Bei der Kondensation zweier Moleküle Natrium-malonester oder Natrium-acetessigester usw. benutzt man zur Abspaltung von Natrium hauptsächlich *Jod*, bei inneren Kondensationen zu ringförmigen Gebilden auch *Brom* (S. 629—631).

Zur Abspaltung von Kupfer in dem speziellen Fall der Acetylenkupferverbindungen dient *Ferricyankalium* (S. 631).

f) Halogenwasserstoff abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 10, S. 632—654).

Hierher gehören eine große Anzahl teils in molekularem Mengenverhältnis, teils katalytisch in geringen Mengen wirkender Stoffe.

Häufig genügt die Anwesenheit überschüssiger *Natronlauge*, um Kondensationen herbeizuführen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen (Reimersche Aldehydsynthese; S. 635—637), in anderen Fällen setzt man *Cyankalium* als Kondensationsmittel hinzu (S. 636) oder wendet *festes Ätznatron* an, das unmittelbar vor dem Gebrauch geschmolzen und nach dem Abkühlen in einem heißen Mörser mit heißem Pistill gepulvert wird[4]), (z. B. Abspaltung von HJ zwischen Benzylcyanid und Jodmethyl).

[1]) L. Gattermann, B. *23*, 1219 (1890).
[2]) F. Ullmann und J. Bielecki, B. *34*, 2175 (1901).
[3]) F. Ullmann, B. *29*, 1878, Fußnote (1896).
[4]) Viktor Meyer, B. *17*, 1078 (1884).

Bei vielen Acetessigestersynthesen fügt man zunächst *Natriumalkoholat* zur Ausgangssubstanz, wobei diese in Natracetessigester übergeht, der dann mit Halogenalkyl unter Abspaltung von Halogennatrium reagiert (S. 656). Zu demselben Zweck läßt sich auch festes *Ätznatron*, gekörntes *amalgamiertes Zink* oder *metallisches Natrium* verwenden (S. 657).

Auch bei der Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit organischen Halogenverbindungen dienen Metalle zur Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, z. B. *Zinkstaub* (Zinckesche Synthese; S. 638—639), *Eisen*, gelegentlich auch *Kupfer* oder *Silber* (S. 638). Zinkstaub läßt sich häufig mit Vorteil durch kleine Mengen *amalgamierten Aluminiums* ersetzen[1]).

Ferner üben *Phosphorverbindungen* bei Kondensationen, die unter Salzsäureentwicklung verlaufen, einen günstigen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. Während z. B. reines Benzoylchlorid auf Naphtalin auch bei stundenlangem Sieden nicht einwirkt, erfolgt bei Anwendung von Benzoylchlorid, dem etwas freie Benzoesäure und *Phosphorpentachlorid* zugesetzt ist, eine lebhafte Wechselwirkung unter Bildung von α-Naphtylphenylketon[2]). Wahrscheinlich wirkt hierbei *Phosphoroxychlorid*, das durch die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Benzoesäure entsteht oder daraus hervorgehende *Metaphosphorsäure* günstig auf die Salzsäureabspaltung ein.

Ein analoger Fall des katalytischen Einflusses der Metaphosphorsäure (oder einer anderen Phosphorverbindung, die sich mit dem Oxychlorid vielleicht durch Umsetzung mit Carboxyl bildet, etwa ein gemischtes Anhydrid aus Metaphosphorsäure und organischer Säure) auf die Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde auch von anderer Seite beobachtet[3]).

Es zeigte sich dann, daß besonders *Phosphorpentoxyd* schon in geringer Menge bei etwa 180—200° katalytisch die Abspaltung von Halogenwasserstoff bewirkt. Z. B. läßt sich auf diese Weise aus Benzoylchlorid und Naphtalin ein Gemisch von α- und β-Naphtyl-phenyl-keton in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten. (Betreffs des Reaktionsmechanismus vgl. die Originalabhandlung und weiter unten.) Gegenüber dem sonst üblichen *Aluminiumchlorid* besteht einerseits ein Vorzug dieser Arbeitsweise darin, daß man mit sehr geringen Mengen des Kondensationsmittels auskommt, andererseits bedeutet die notwendige hohe Temperatur, die häufig das Arbeiten im Einschlußrohr nötig macht, wobei die Reaktion durch den gebildeten Halogenwasserstoff stark verzögert wird, einen großen Nachteil[4]). Aus diesem Grunde läßt sich die Methode praktisch nur auf solche Säurechloride und Benzolderivate anwenden, deren Siedepunkte oberhalb der angegebenen Temperatur liegen.

Die in Rede stehende Reaktion erfordert dagegen in der Thiophenreihe nicht so hohe Temperaturen, ist vielmehr schon bei der Siedetemperatur des Thiophens (84°) mit befriedigenden Ausbeuten durchführbar, so daß sie hier allgemein als bequeme Darstellungsmethode verwendet werden kann[5]). Man arbeitet in offenen Gefäßen am Rückflußkühler und kann sowohl ali-

---

[1]) H. R. Hirst und J. B. Cohen, Soc. *1895*, I, 826; B. *28*, R. 921 (1895).

[2]) S. Grucarevic und V. Merz, B. *6*, 1240 (1873).

[3]) H. Leuchs, J. Wutke und E. Gieseler, B. *46*, 2203 (1913). — H. Leuchs und J. Wutke, ebenda, S. 2421. [4]) H. Lecher, B. *46*, 2664 (1913).

[5]) W. Steinkopf, A. *413*, 343 (1917). — W. Steinkopf und J. Schubert, A. *424*, 1 (1921).

phatische, wie aromatische Säurechloride anwenden, um die mannigfachsten Ketone der Thiophenreihe (Thienylketone) aufzubauen. Ferner sind auch aliphatische und aromatische Säureanhydride der gleichen Reaktion fähig. Die katalytische Wirkung des Phosphorpentoxyds beruht wahrscheinlich auf der intermediären Bildung gemischter Säureanhydride der Metaphosphorsäure und der entsprechenden organischen Säure (I). Das Säureanhydrid reagiert dann mit dem Thiophen (oder dem Kohlenwasserstoff) unter Bildung des betreffenden Ketons und der Metaphosphorsäure (II), die ihrerseits mit einem zweiten Molekül des gemischten Säureanhydrids unter Rückbildung von Phosphorpentoxyd und Bildung der entsprechenden organischen Säure in Reaktion tritt (III), z. B.:

$$\text{I. } P_2O_5 + O\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\CO\cdot CH_3\end{matrix} = 2\,O\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\PO_2\end{matrix};$$

$$\text{II. } O\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\PO_2\end{matrix} + C_4H_4S = C_4H_3S{-}CO\cdot CH_3 + HPO_3;$$

$$\text{III. } HPO_3 + O\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\PO_2\end{matrix} = P_2O_5 + CH_3\cdot COOH.$$

Weitaus am häufigsten werden aber zur Abspaltung von Halogenwasserstoff einige Metallsalze angewendet, besonders *Chlorzink*, *Aluminiumchlorid* und *Eisenchlorid*, die daher im folgenden etwas eingehender behandelt werden sollen.

1. Chlorzink ($ZnCl_2$) als Salzsäure abspaltendes Kondensationsmittel.

Dieses bei 262° schmelzende und bei 730° siedende, stark hygroskopische Salz, das zuerst von O. Fischer vorgeschlagen und angewandt wurde[1]), stellt eins der allergebräuchlichsten Kondensationsmittel der organischen Chemie dar. Es zeichnet sich durch hervorragende Wirksamkeit und vielseitige Anwendbarkeit aus, da es fähig ist, nicht bloß Halogenwasserstoff, sondern auch Wasser (siehe weiter unten, S. 585), Ammoniak (S. 588) und Alkohol (S. 588) abzuspalten. Auch bei der Zinckeschen Synthese (siehe oben) wird wahrscheinlich weniger der Zinkstaub als solcher, sondern intermediär gebildetes Zinkchlorid die Chlorwasserstoffentwicklung veranlassen[2]).

Auf den Reaktionsmechanismus beim Arbeiten mit Chlorzink ist bereits eingegangen worden (vgl. S. 562).

O. Fischer wandte das Salz stets in feingepulverter Form und möglichst trocken an. Der günstige Verlauf der Kondensation hängt wesentlich von der guten Beschaffenheit des Zinkchlorids ab; namentlich muß es frei sein von basisch kohlensaurem Zink, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge vorhanden ist, und ferner von Oxychlorid. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, leitet man durch das in einer Retorte eingeschmolzene Chlorzink bis zum Überschuß trockenes Chlorwasserstoffgas ein und verdrängt dessen Überschuß darauf durch trockenen Wasserstoff[3]).

[1]) O. Fischer, A. *206*, 83—158 (1881).

[2]) J. Kondakoff, J. pr. [2] *48*, 468 (1893) — G. Reddelien, A. *388*, 165 (1912).

[3]) V. Merz und P. Müller, B. *19*, 2901 (1886).

Schmilzt man käufliches Zinkchlorid, so entweicht unter Schäumen Wasserdampf, aber auch wenn man es bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt hat, enthält es trotzdem noch erhebliche Mengen Wasser, von denen es am besten auf elektrolytischem Wege befreit werden kann[1]).

In den meisten Fällen wird das Chlorzink direkt in fester Form in das Reaktionsgemisch eingetragen oder zunächst mit einer der Komponenten innig verrieben, ev. unter Zusatz von Sand (vgl. S. 641) oder Kieselgur[2]), um den Reaktionsverlauf zu mildern (S. 642). Sodann wird auf dem Wasser- oder im Ölbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt („Chlorzinkschmelze"). Gelegentlich arbeitet man auch in alkoholischer oder Eisessiglösung.

In seiner Fähigkeit, Halogenwasserstoff abzuspalten, ähnelt das Chlorzink sehr dem *Aluminiumchlorid* (siehe weiter unten), aber es eignet sich besonders zu Synthesen aliphatischer Verbindungen, während die Haloidsalze des Aluminiums fast ausschließlich[3]) zu Synthesen aromatischer Körper dienen[4]).

Gelegentlich wirkt Zinkchlorid gleichzeitig Chlorwasserstoff- und Wasserabspaltend (S. 725).

2. Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6) als Salzsäure abspaltendes Kondensationsmittel.

Neben Zinkchlorid stellt *Aluminiumchlorid* das von allen anorganischen Salzen bei weitem am meisten benutzte Kondensationsmittel dar. Unter Atmosphärendruck verdampfen (sublimieren) kleine Mengen Aluminiumchlorid beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, während größere Mengen bei starkem und schnellem Erhitzen zuerst schmelzen und dann sieden[5]). Im geschlossenen Rohr schmilzt das Salz bei 193—194°[6]) und siedet unter 2.37 Atm. bei 204.2°[7]).

Auf den Reaktionsmechanismus bei Kondensationen mit Aluminiumchlorid ist schon eingegangen worden (vgl. S. 560—561), auch wurden dort bereits einige praktische Arbeitsvorschriften angedeutet.

Zur Darstellung von wasserfreiem, sublimiertem Aluminiumchlorid leitet man entweder trockenes Chlor[8]) oder — was wohl einfacher ist — trockenen Chlorwasserstoff[8])[9]) über metallisches Aluminium in Form von Blechstücken, Spänen oder Grieß. Die zweite Methode sei hier beschrieben.

Darstellung von sublimiertem Aluminiumchlorid[10]). Die Apparatur ergibt sich ohne weiteres aus Abbildung 11. Das Metall befindet sich in einem schwer schmelzbaren, möglichst weiten Glasrohr (1,5—2 cm Φ), dieses bis zur halben Höhe seines Querschnittes füllend, zwischen zwei lockeren Asbestpropfen. Wendet man Aluminiumspäne an, so müssen diese vorher durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol entölt

---

[1]) R. Lorenz, Z. anorg. *10*, 82 (1895).

[2]) G. Wendt, J. pr. [2] *51*, 344 (1895).

[3]) Ausnahmen: G. Gustavson, Dissertation. — A. Combes, C. r. *103*, 814; *104*, 855 u. 920; B. *20*, R. 12, 251 u. 285 (1887). — A. Combes, A. ch. [6], *12*, 199 (1887).

[4]) G. Gustavson, Dissertation; vgl J. Kondakoff, J. pr. [2], *48*, 467 (1893).

[5]) J. Liebig, A. *17*, 47 (1836).

[6]) K. Seubert und W. Pollard, B. *24*, 2575 (1891).

[7]) C. Friedel und J. Crafts, C. r. *106*, 1764; B. *21*, 563 (1888).

[8]) F. Stockhausen und L. Gattermann, B. *25*, 3521 (1892). — Vgl. dazu auch: R. Escales, B. *30*, 1314 (1897).

[9]) M. Gomberg, B. *33*, 3146 (1900). — G. Gustavson, J. pr. [2] *63*, 111 (1901).

[10]) L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 14. Aufl. (1919), S. 361.

und dann bei 120° getrocknet werden: Aluminiumgrieß bedarf dagegen keine Vorbehandlung. Das Glasrohr ist auf dem einen Ende durch Ausziehen etwas verengt und steht hier mit zwei, Schwefelsäure enthaltenden Trockenflaschen in Verbindung: auf dem anderen Ende ist es durch einen Korken mit einer weithalsigen Flasche verbunden, in die es nur ganz kurz (um Verstopfungen zu vermeiden) hineinragt. Durch den Korken der Vorlage führt noch ein zweites, nicht zu enges, mindestens 9 mm weites Ableitungsrohr bis in die Mitte hinein. Man leitet einen sehr lebhaften Strom trockenen Salzsäuregases, den man zweckmäßig einem mit geschmolzenen Salmiak und konz. Schwefelsäure beschickten Kippschen Apparat entnimmt, durch die zuvor gut ausgetrocknete Apparatur und erhitzt das Rohr (sofort seiner ganzen Länge nach) auf einem Verbrennungsofen zunächst mit kleinen Flämmchen, sobald die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist. Um Verstopfungen zu vermeiden, darf der aus dem Ofen herausragende Teil des Rohres nur kurz sein (Schutz des Korkens durch eine durchlochte Asbestscheibe), und der Salzsäurestrom muß äußerst lebhaft sein. Das in der Vorlage kondensierte Produkt wird in einem gut verschlossenen Glase am besten im Exsikkator aufbewahrt.

Von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids hängt der Reaktionsverlauf von Kondensationen sehr erheblich ab[1]). Nach Stockhausen und Gattermann ist das reine, nach obiger Vorschrift dargestellte Präparat der Handelsware, die allerdings damals noch nicht von solcher Reinheit wie heute hergestellt wurde, bedeutend überlegen. Nach Biltz erhält man bei

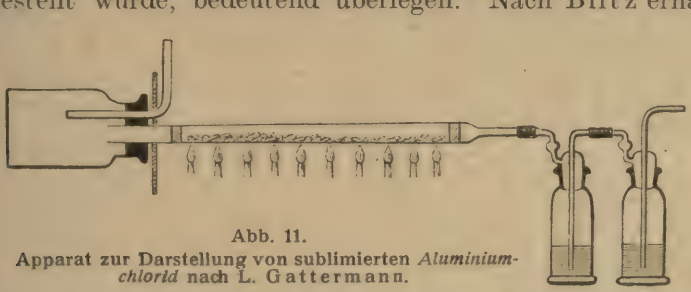


Abb. 11.
Apparat zur Darstellung von sublimierten *Aluminiumchlorid* nach L. Gattermann.

der Darstellung von Triphenylmethan aus Benzol und Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einem reinen Präparat nur eine wenig bessere oder die gleiche Ausbeute, wie mit einem weniger reinen Produkt[2]).

Häufig wirkt aber zweifellos die heutige Handelsware besser, als das ganz reine und namentlich trockene Aluminiumchlorid, wie von verschiedenen Seiten einwandfrei festgestellt worden ist.

So fand z. B. Anschütz, daß reines, sublimiertes Aluminiumchlorid in einem speziellen Fall viel weniger günstig wirkte als ein Präparat, das infolge längeren Stehens in nicht ganz sorgfältig zugestopften Flaschen schon etwas Wasser angezogen hatte und nur etwa 80% sublimierbares Chlorid enthielt[3]). Auch Biltz erzielte mit einem reinem Präparat in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten, als mit einem weniger reinen; einige Versuche verliefen sogar vollkommen resultatlos, die sonst zu guten Ergebnissen führten[4]).

Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung ist wohl hauptsächlich auf die Gegenwart von *Oxychloriden* zurückzuführen, die sich im Aluminiumchlorid beim Stehen an feuchter Luft bilden, und die den Reaktionsverlauf günstig beeinflussen. Daneben dürfte das dem käuflichen Produkt stets krustenförmig anhaftende *Aluminiumhydrat* eine günstige Wirkung ausüben.

Man wendet daher zweckmäßig entweder die Handelsware an oder

[1]) Viktor Meyer, B. *29*, 847 (1896).
[2]) H. Biltz, B. *26*, 1960 (1893).
[3]) R. Anschütz, A. *235*, 303 (1886).
[4]) H. Biltz, B. *26*, 1960 (1893).

setzt das reine Präparat zur Anziehung von Wasser vor dem Versuch 1—2 Stunden der Luft aus. Zuverlässiger verfährt man jedoch in der Weise, daß man eine bestimmte Menge krystallisiertes Aluminiumchlorid ($Al_2Cl_6 + 3\,H_2O$) hinzusetzt[1]); auf diese Weise läßt sich die zugeführte Wassermenge genau und bequem dosieren.

Für manche Zwecke erwies es sich ferner als vorteilhaft, das Aluminiumchlorid mit reinem, durch Erhitzen auf 130° getrocknetem *Aluminiumhydrat*, mit dem die Handelsware ja verunreinigt zu sein pflegt, zu vermengen. Die günstige Wirkung dieses Zusatzes dürfte auf eine rein mechanische Ursache zurückzuführen sein; das Aluminiumhydroxyd bettet sich beim Verreiben des Gemisches zwischen die kleinsten Teilchen ein, verhindert dadurch ein Klumpigwerden der Mischung und ermöglicht die vorteilhafte, denkbar feinste Verteilung des Ganzen im Reaktionsgemisch[2]). Für den gleichen Zweck kann auch fein gepulverter, trockener Quarzsand dem Aluminiumchlorid beigemischt werden, wie es z. B. bei der technischen Darstellung von tert. Butyltoluol für künstlichen Moschus geschieht.

Als praktische Regel beim Arbeiten mit Aluminiumchlorid empfiehlt es sich jedenfalls, bei neuen Reaktionen stets mehrere Versuche anzusetzen, und zwar einmal mit reinem Aluminiumchlorid und ferner mit einem käuflichen oder durch ein mehrstündiges Liegen an der Luft gemilderten Präparat[3]).

Wendet man das käufliche Aluminiumchlorid an, so ist das Öffnen der Flasche wegen des häufig darin herrschenden Druckes mit Vorsicht auszuführen[4]). Um beim Pulvern des Präparates eine übermäßig große Wasseranziehung zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig Mörserkappen aus Patentgummi[5]).

Man arbeitet mit Aluminiumchlorid nach zwei verschiedenen Methoden, indem man es entweder direkt zum Reaktionsgemisch — gewöhnlich in kleinen Portionen — hinzusetzt oder indifferente Lösungsmittel anwendet. Die erstere Anwendungsart ist wegen der gewöhnlich sehr heftigen Einwirkung des Aluminiumchlorids selten am Platze. Besonders bei der Darstellung von Ketonen ist ein Zusatz von Verdünnungsmitteln zweckmäßig.

Hierzu wird häufig die eine Komponente der zu kondensierenden Stoffe selbst, z. B. Benzol[6]), Toluol[7]) usw. benutzt, indem man diese Flüssigkeiten im großen Überschuß anwendet.

Im übrigen kommen namentlich Schwefelkohlenstoff[8]), Petroläther und Nitrobenzol als indifferente Lösungsmittel in Betracht. Dagegen ist Äther nicht anwendbar, weil es u. U. selbst in Reaktion tritt[9]).

Bei der Darstellung von o-Nitro-diphenylmethan aus Benzol und Nitrobenzylchlorid wendet man z. B. statt eines großen Überschusses an Benzol[10]) ebensogut ein viel kleineres Volumen trockenen Schwefelkohlenstoff

[1]) R. Scholl, B. *32*, 3492 (1899). [2]) R. Scholl, B. *32*, 3494/95 (1899).
[3]) H. Biltz, B. *26*, 1962 (1893).
[4]) Vgl: Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung chem. Präparate, 7. Aufl. (1905), S. 68 (Fußnote). [5]) R. Scholl, B. *32*, 3494 (1899).
[6]) G. Heller, Z. ang. *19*, 670 (1906). — H. Biltz, B. *26*, 1960 (1893).
[7]) H. Limpricht, A. *299*, 300 u. 312 (1892).
[8]) Ad. Claus und R. Wollner, B. *18*, 1856 (1885). — R. Anschütz, A. *235*, 207 (1886). — Viktor Meyer, B. *29*, 847 u. 1413 (1896).
[9]) Vgl. z. B.: P. Jannasch und A. Rathgen, B. *32*, 2391 (1899).
[10]) R. Geigy und W. Koenigs, B. *18*, 2403 (1885).

als Verdünnungsmittel an[1]). Auch wenn man nach der von Perrier angegebenen Arbeitsweise zunächst die komplexe Verbindung von Aluminiumchlorid mit Säurechloriden isoliert, um sie dann auf Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen, ist Schwefelkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel gut geeignet (vgl. oben, S. 561).

Nach Elbs wirkt ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff bei Kondensationen mit Aluminiumchlorid in dreifacher Beziehung günstig. Erstens sichert er als Verdünnungsmittel eine langsame, ruhige Umsetzung; sodann hält er beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur stets konstant auf die für die Reaktion günstigste Höhe von etwa 50°; und schließlich verhindert er, daß bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse nach Beendigung des Prozesses ein Teil der Substanz verharzt[2]).

Für manche Reaktionen liegt die Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffs zu niedrig; man wendet dann beispielsweise die bei 90—100° siedenden Fraktionen des Petroläthers an[3]).

Nitrobenzol und seine Homologen wirken als Verdünnungsmittel insofern sehr günstig, als sie die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen häufig zu lösen vermögen[4]). —

Zu erwähnen bleibt noch, daß Aluminiumchlorid beim kernsynthetischen Aufbau der Benzolhomologen auch den umgekehrten Vorgang: Abspaltung von Alkylgruppen unter Rückbildung von Halogenalkyl, zu beschleunigen vermag. Diese Erscheinung kann auch präparativ für die Darstellung der Benzolhomologen ausgenützt werden[5]) (vgl. den von Meerwein bearbeiteten Abschnitt „Katalyse"; S. 447).

Auch bezüglich des Ersatzes von Aluminiumchlorid durch ein *Gemisch von metallischem Aluminium mit Salzsäure*[6]) oder mit *Quecksilberchlorid*[7]) sei auf das Kapitel „Katalyse" (S. 448) verwiesen.

Bezüglich der Fähigkeit des Aluminiumchlorids, auch Wasserstoff- und Wasser-abspaltend zu wirken, siehe S. 565 u. 586.

3. *Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) als Salzsäure abspaltendes Kondensationsmittel.*

Das stark hygroskopische, wasserfreie Salz sublimiert bereits merklich bei 100° und siedet bei 280°. Es wurde als Salzsäure abspaltendes Kondensationsmittel zuerst von Hamonet[8]) benutzt und seine allgemeine Anwendbarkeit für Synthesen besonders von Nencki[9]) und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht. Der Reaktionsmechanismus ist bereits oben dargelegt worden (vgl. S. 561—562).

---

[1]) S. Gabriel und R. Stelzner, B. *29*, 1303 (1896).
[2]) K. Elbs, J. pr. [2], *33*, 182/3 (1886).
[3]) K. Elbs, J. pr. [2], *41*, 147 (1890).
[4]) R. Behn, D. R. P. 95901; C. *1898*, I, 1223 und Frdl. *5*, 143 (1901).
[5]) R. Anschütz und H. Immendorff, B. *17*, 2816 (1884) und *18*, 657 (1885). — O. Jacobsen, B. *18*, 338 (1885). — C. Radziewanowski, B. *27*, 3235 (1894).
[6]) C. Radziewanowski, B. *28*, 1139 (1895).
[7]) C. Radziewanowski und Wl. Gulewitsch, B. *37*, 1560 (1904).
[8]) J. Hamonet, Bl. [2], *50*, 355 (1888); B. *22*, R. 141 (1889). — Derselbe, Bl. [3], *2*, 334 (1889); B. *22*, R. 766 (1889).
[9]) M. Nencki, B. *30*, 1766 (1897). — Mit E. Stoeber, ebenda 1768. — Mit M. Bialobrzeski, ebenda 1773 und 1776. — M. Nencki, B. *32*, 2414 (1899). — N. Meißel, ebenda 2419. — A. Gurewitsch, ebenda 2424. — L. Różycki, ebenda 2428.

Eisenchlorid wirkt ähnlich wie *Aluminiumchlorid* aber nicht so energisch. Es kann u. a. für die Darstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden benutzt werden. Zu beachten ist, daß es öfters neben seiner kondensierenden auch eine oxydierende und chlorierende Wirkung ausübt (siehe weiter unten).

Im Gegensatz zum *Chlorzink* und zum *Aluminiumchlorid* ist *Eisenchlorid* nur für Kondensationen geeignet, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, im allgemeinen nicht für solche, die unter Wasserabspaltung verlaufen[1]).

Bei der Darstellung von Oxyketonen aus Säurechloriden und Phenolen, z. B. von Acetylsalicylsäure: $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$, die auf andere Weise nicht erhalten werden kann, ist, wie überhaupt bei den meisten Synthesen mit Eisenchlorid, auf ein Äquivalent des Phenols (oder des Kohlenwasserstoffs) 1 Äqu. des Eisenchlorids nötig, wobei dieses allmählich und in kleinen Portionen direkt in das Reaktionsgemisch eingetragen wird. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung von Butyltoluol aus Toluol und tertiärem Butylchlorid, genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider Komponenten, um eine stürmische Salzsäureentwicklung einzuleiten, wobei die Reaktion mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradikal so viel resp. mehr Äquivalente, als das Phenol Hydroxylgruppen enthält, anzuwenden. Öfters ist es nötig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu unterstützen. Nach beendeter Einwirkung werden die entstandenen Ester der Ketone durch Kochen mit Wasser zerlegt[2]).

Auch hier, wie beim *Aluminiumchlorid*, reagieren die Säurechloride viel glatter als die Halogenalkyle. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist aber, daß aus Säurechloriden und einigen zwei- und dreiatomigen Phenolen (z. B. Phloroglucin) nicht Mono-, sondern stets Diketone entstehen[1]). In den Benzolkern des Phenols selbst, sowie seiner einatomigen Substitutionsprodukte kann dagegen mittelst Eisenchlorid nur ein Säure- bzw. Alkylradikal eingeführt werden[3]).

Eine weitere Eigentümlichkeit bei den Synthesen mittelst Eisenchlorids ist die, daß bei der Einwirkung organischer Chlorkörper auf Phenole nicht nur der Wasserstoff im Benzolkern, sondern häufig auch in der Hydroxylgruppe substituiert wird. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von tert. Butylchlorid[4]) auf Resorcin der Butyläther des Dibutyl-resorcins: $\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} \!\!> C_6H_2 \!\!< \begin{matrix} OH \\ O \cdot C_4H_9 \end{matrix}$, während bei Anwendung von *Aluminiumchlorid* in einem analogen Versuch nur das Dibutyl-resorcin sich bildet[3]).

Das Eisenchlorid wirkt, wie erwähnt, nicht bloß bei Kondensationen, die unter Abspaltung von Wasserstoff verlaufen (S. 566), sondern auch gelegentlich bei solchen unter Salzsäureabspaltung zugleich oxydierend. So

---

[1]) M. Nencki, B. *30*, 1767 (1897); vgl. aber auch B. *32*, 2419 (1899).

[2]) M. Nencki, B. *30*, 1767 (1897). [3]) M. Nencki, B. *32*, 2418 (1899).

[4]) Normales und sekundäres Butylchlorid reagiert bei Gegenwart von Eisenchlorid nicht mit Phenolen.

entsteht aus Chloroform und Benzol unter dem Einfluß von Eisenchlorid außer Triphenylmethan auch Triphenylcarbinol[1]), aus Acetylchlorid und m-Xylol außer Dimethyl-acetophenon die 2,4-Xylylsäure, aus Butylchlorid und Hydrochinon das Dibutyl-chinon an Stelle des Dibutyl-hydrochinons[2]).

Bezüglich der chlorierenden Wirkung des Eisenchlorids siehe das Kapitel „Halogenverbindungen" (Bd. IV) und die Originalliteratur[3]).

g) Wasser abspaltende Kondensationsmittel. (Kap. 12, S. 668—720).

Die Zahl der Kondensationen, die unter Bildung von Wasser verlaufen, ist überaus groß. Zu den Bestandteilen des Wassers liefert entweder die eine organische Reaktionskomponente eine Hydroxylgruppe, die andere ein Wasserstoffatom, oder die eine Komponente ein Sauerstoffatom, die andere zwei Wasserstoffatome.

Im gewissen Sinne gehören ferner auch die Kondensationen hierher, die unter Abspaltung von Wasserstoff bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (S. 565, 603ff.) oder unter Abspaltung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln (S. 566, 609 ff.) vor sich gehen. Denn auch in diesen Fällen gehört Wasser zu den Reaktionsprodukten. Von dieser Art von Kondensationsprozessen, die gewöhnlich in wässerigen Lösungen verlaufen und daher den Zusatz eines wasserbindenden Kondensationsmittels ausschließen, wird in diesem Abschnitt abgesehen; die bei ihnen üblichen Zusatzstoffe (hauptsächlich Oxydations- bzw. Reduktionsmittel) sind bereits oben besprochen worden (unter a und b). Die im folgenden behandelten Kondensationsmittel kommen im allgemeinen allein für diejenigen unter Abspaltung von Wasserstoff verlaufenden Kondensationen in Betracht, bei denen der Luftsauerstoff eine vermittelnde Rolle spielt, wie z. B. bei der Alkalischmelze (vgl. S. 565, 603).

Die Wasser abspaltend wirkenden Kondensationsmittel lassen sich in fünf Gruppen einteilen:

I. Basen: *Alkalihydroxyd, Alkalialkoholat, Alkaliamid, Baryumhydroxyd, Calciumoxyd, Ammoniak, organische Stickstoffbasen* (*Methylamin, Piperidin* usw.).

II. Basisch reagierende anorganische Salze: *Natriumcarbonat, Natriumsulfit, Trinatriumphosphat.*

III. Anorganische und organische Säuren: *Salzsäure, Schwefelsäure; Oxalsäure, Essigsäure* (*Eisessig*).

IV. Säureanhydride und -chloride: *Phosphorpentoxyd. Phosphoroxychlorid* ($POCl_3$); *Essigsäureanhydrid.*

V. Anorganische Metallsalze: *Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid.*

An Hand dieser Einteilung möge die Besprechung der einzelnen Kondensationsmittel folgen.

---

[1]) Vgl. N. Meißel, B. *32*, 2422 (1899). [2]) M. Nencki, B. *32*, 2418 (1899).
[3]) Siehe namentlich: V. Thomas, C. r. *126*, 1211 (1898); C. *1898*, I, 1229. — Derselbe, C. r. *128*, 1576 (1899); C. *1899*, II, 287.

*I. **Basen** als Wasser abspaltende Kondensationsmittel.*

Ihre Wirksamkeit geht im allgemeinen ihrer „Stärke", d. h. ihrer Konzentration an aktuellen Hydroxylionen, parallel. Am stärksten dürfte *Alkalialkoholat* oder *-hydroxyd*, am schwächsten *Ammoniak* und *Pyridin* wirken.

1. Alkalihydroxyd.

Natrium- und *Kaliumhydrat* wird sowohl in fester Form, als auch in Form von wässeriger oder alkoholischer Lauge der verschiedensten Konzentration angewendet.

Festes Ätzkali ist das wirksame Agens in den Kalischmelzen, deren Zweck vielfach eine Kondensation ist.

Natronlauge ist allgemein imstande, Ketone und Aldehyde unter Wasseraustritt miteinander zu kondensieren, und zwar merkwürdigerweise schon in äußerst verdünnter wässeriger Lösung[1]) (S. 694, 696). Die Methode führt in der Hauptsache zu ungesättigten Ketonen (I), die so dargestellt werden können, daneben bilden sich in geringerer Menge zweifach ungesättigte Ketone (II)[2]), z. B.:

I. $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$;
Monobenzyliden-aceton (Zimtsäure-methylketon).

II. $2C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5 + 2H_2O$
Dibenzyliden-aceton.

Der Verlauf der Reaktion ist wesentlich abhängig von der Konzentration der Natronlauge: während mit *verdünnter Lauge* der Prozeß in der geschilderten Weise hauptsächlich nach Schema I verläuft, spielt er sich bei Gegenwart von *konzentrierter Lauge* (und Alkohol) im Sinne des Schemas II ab.

Unter der Einwirkung von *starker Natronlauge* können Aldehyde (1 Mol.) und Ketone (2 Mol.) sich drittens auch zu 1,5-Diketonen kondensieren, z. B.[3]):

III. $OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$
Salicyl-aldehyd — Acetophenon — 2-Oxybenzal-diacetophenon

(Vgl. im übrigen Teil B, S. 693ff.)

Alkoholisches Kali (*konz. methylalkoholische Lösung*) bewirkt sehr leicht die Kondensation von Nitromethan mit aromatischen Aldehyden (z. B. Zimtaldehyd) zu Styrolderivaten, in die die zuerst gebildeten Additionsprodukte beim Ansäuern leicht übergehen, z. B.: $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot NO_2$ (S. 681)[4]).

Kali- und Natronlauge hat Claisen bei seinen Kondensationen als wirksames wasserentziehendes Mittel (neben *Natriummethylat*, siehe weiter unten) erprobt und wurde auch von Friedländer und Göhring[5]) zur Synthese von Chinolinderivaten angewandt (S. 710—711). Es führt z. B. o-Amino-

---

[1]) J. Gust. Schmidt, B. *14*, 1459 (1881).

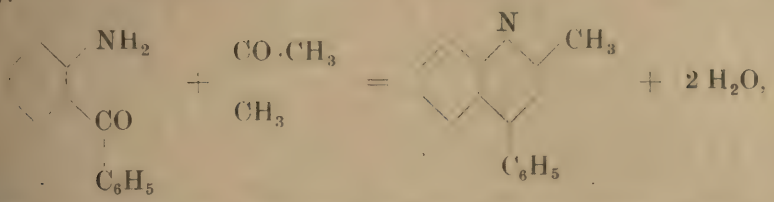
[2]) L. Claisen, B. *14*, 2468 (1881). — L. Claisen und A. C. Ponder, A. *223*, 140 (1884). — Vgl. ferner: R. Fabinyi, D. R. P. 110521; C. *1900*, II, 302.

[3]) A. Cornelson und St. v. Kostanecki, B. *29*, 240 (1896).

[4]) J. Thiele, B. *32*, 1293 (1899).

[5]) P. Friedländer und C. F. Göhring, B. *16*, 1833 (1883).

benzophenon und Aceton nahezu quantitativ in Py-3-phenyl-chinaldin über[1]):



nur muß man hierbei bedeutend stärker konzentriertes Alkali anwenden als bei den Claisenschen Kondensationen, sowie bei der Darstellung von Chinaldin aus o-Amino-benzaldehyd und Aceton (S. 711), und man muß das Gemisch längere Zeit kochen.

Alkalien bewirken auch die ganz ähnlichen Peri-Ringschlüsse an Anthrachinonderivaten (S. 702).

Bei den Ehrlich-Sachsschen C-N-Kondensationen wurden die Reaktionskomponenten in Alkohol gelöst und dann *starke Natronlauge* hinzugefügt[2]); jedoch genügte in anderen Fällen auch *Natriumcarbonat* oder *Trinatriumphosphat* für derartige Kondensationen.[3])

2. *Alkali-alkoholat.*

Es kommt fast ausschließlich *Natrium-*, seltener *Kaliumäthylat* zur Anwendung. Obwohl sich Natriumäthylat vom Natriumhydrat nur durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Äthylgruppe unterscheidet, übertrifft es doch das *Ätznatron* in vielen Fällen ganz erheblich an Wirksamkeit, so daß es oft in wesentlich geringeren Mengen als jenes angewandt zu werden braucht.

Ein weiterer Vorzug des Mittels dürfte nach Lassar-Cohn darin bestehen, daß sich durch die Variationsmöglichkeit der Alkylgruppe seine Wirkungsweise voraussichtlich gradweise abstufen lassen wird.

Man benutzt das Natriumäthylat entweder in fester Form[4]) oder einfacher als Lösung von Natrium in Alkohol.

Darstellung von staubförmigem, alkoholfreiem Natriumäthylat. Man fügt zu Natriumdraht, der mit möglichst wenig kaltem Äther bedeckt ist, die berechnete Menge absoluten Alkohols und läßt bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung (24 Stunden) stehen[5]).

Darstellung von fein verteiltem Natriummethylat. Man beschickt einen kleinen, starken Rundkolben mit möglichst wenig absolutem Äther (10 g), preßt 0,75 g Natriumdraht hinein und gießt 1 g Methylalkohol darauf. Die anfangs heftige Wasserstoffentwicklung hört sehr bald auf, da sich das blanke Natrium mit einer glasigen, festhaftenden Schicht des Methylates überzieht. Zur Beschleunigung der weiteren Umsetzung ist es zweckmäßig, das Metall freizulegen. Dies geschieht entweder durch heftiges Kochenlassen des Äthers oder durch häufiges Schütteln mit Zuhilfenahme einer Glaskugel. In etwa 2 Tagen ist alles Natrium verschwunden.

Eine andere, von Claisen angegebene Darstellungsweise für festes Natriumäthylat besteht darin, daß man das Metall zunächst in der zehn- bis

[1]) R. Geigy und W. Koenigs, B. *18*, 2405 (1885).

[2]) P. Ehrlich und F. Sachs, B. *32*, 2344 (1899). — F. Sachs und A. Römer, B. *32*, 3314 (1899).

[3]) Vgl.: R. Kempf, Inaug.-Dissertation, Berlin 1903.

[4]) Von Claisen als Kondensationsmittel eingeführt: vgl. B. *20*, 655 (1888).

[5]) H. Stobbe, A. *308*, 89 (1899).

zwölffachen Menge absoluten Alkohols am Rückflußkühler auflöst, dann den Überschuß des Lösungsmittels abdestilliert (am besten aus einer Kupferretorte) und den Rückstand im Ölbade bei 200° trocknet, wobei man gleichzeitig einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom in die Retorte leitet[1]).

An Stelle von Äther kann man als Lösungsmittel für die Alkohole auch Toluol oder Xylol anwenden. Man erhitzt das Gemisch im Ölbade am Rückflußkühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, bis die theoretische Menge Natrium aufgenommen ist. Man erhält so die alkoholfreien Natriumverbindungen schließlich als schneeweiße, gelatinöse Massen, die in den Benzolkohlenwasserstoffen suspendiert bleiben[2]).

So dargestelltes *Natriumalkoholat* zeichnet sich durch eine merkwürdige Reaktionsfähigkeit aus, welche diejenige der nach den übrigen Verfahren gewonnenen Alkoholate weit übertrifft. Zur Darstellung größerer Mengen wendet man aber zweckmäßig nicht kompaktes Natrium an, das bei obigem Verfahren in geschmolzenem Zustande, also mit sehr geringer Oberfläche, reagiert und sich daher nur äußerst langsam umsetzt, sondern Natriumstaub, den man nach folgendem Verfahren erhält.

Darstellung von Natriumstaub[2]). — Man erhitzt in einem Rundkolben Natrium unter Xylol bis zum Sieden des letzteren, verschließt dann den Kolben mit einem Kork, umwickelt ihn mit einem Handtuch und schüttelt kräftig. Das Metall gelangt so in einen äußerst fein verteilten, staubförmigen und sehr reaktionsfähigen Zustand. Man kann auf diese Weise 50—60 g Natrium bequem und gefahrlos in einer Portion verarbeiten.

Darstellung von Natriumalkoholat daraus[3]). — Man fügt noch trockenes Xylol hinzu, so daß auf je 1 Atomgewicht (23 g) Natrium etwa ¼ l Flüssigkeit vorhanden ist, und setzt mittels luftdichter Stopfbüchse ein Rührwerk[4]), sowie einen Rückflußkühler mit Natronkalkverschluß und Tropftrichter auf. Unter Kühlen mit kaltem Wasser und Rühren läßt man die berechnete Menge Alkohol (1 Mol.: 1 At. Na), mit etwa dem doppelten Volumen Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äußerst heftige Reaktion nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verzehrt. Man erwärmt unter beständigem Rühren noch einige Zeit, um die letzten Spuren des Metalls zum Verschwinden zu bringen.

Gleichgut wie im Schoße von Xylol kann das Alkoholat auch — nach Dekantation des zum Verstauben des Natriums benutzten Xylols — innerhalb von Benzol, Ligroin, Äther oder irgendeinem auf Natrium nicht einwirkenden Medium bereitet werden, was unter Umständen erwünscht sein kann[3]).

Man kann auf diesem Wege die alkoholfreien Natrium- oder Kaliumverbindungen der verschiedensten Alkohole als amorphe, flockige Körper darstellen, ferner auch die mit zwei Molekülen Krystallalkohol verbundenen, krystallinischen Alkoholate, z. B. $CH_3 \cdot ONa + 2\,CH_3 \cdot OH$, die aber viel weniger reaktionsfähig sind, als die alkoholfreien Alkoholate.

Bei allen Synthesen mit *Natriumäthylat* usw. ist es zweckmäßig, ein frisch bereitetes, völlig weißes Präparat anzuwenden. Hat man es in gröberen Stücken dargestellt, so zerstampft man es in einem heißen Eisenmörser und schlägt es rasch durch ein feines Sieb. Das *Natriumäthylat* läßt sich schlecht aufbewahren, außer in zugeschmolzenen Glaskolben; es scheint

---

[1]) L. Claisen, B. *22*, 1010, Fußnote 1 (1889). — Vgl. auch: Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 7. Aufl. (1905), S. 65.

[2]) J. W. Brühl, B. *35*, 3516 (1902). [3]) J. W. Brühl, B. *37*, 2067 (1904).

[4]) J. W. Brühl, B. *37*, 923 (1904).

nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Sauerstoff zu absorbieren, wohl unter Bildung von essigsaurem Salz[1]). Ist es durch mehr oder weniger langes Stehen gelb geworden, so ist es für Kondensationen völlig untauglich geworden[2]).

Für die oben beschriebene Kondensation zwischen Ketonen und Aldehyden (S. 576) sind die *Natriumalkylate* ein ganz vorzügliches Mittel. An Stelle der großen Flüssigkeitsmengen, die bei Anwendung von verdünnter *Natronlauge* notwendig sind, genügt z. B. ein ganz geringes Volumen einer 20%igen *Natriummethylatlösung*[3]).

Auch für die Synthese β, γ-ungesättiger Dicarbonsäuren (γ-disubstituierte Itaconsäuren) aus gesättigten Ketonen und Bernsteinsäureester in ätherischer Lösung nach dem Schema:

$$>CO + \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOR \\ | \\ CH_2 \cdot COOR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} >C{=}C \cdot COOR \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \cdot COOR \end{array} + H_2O$$

ist *Natriumäthylat* gut geeignet, auch wenn es nicht ganz alkoholfrei ist[4]). Man gelangt so zur Terakonsäure (I), Diphenyl-itaconsäure (II) und dgl.:

$$\text{I. } (CH_3)_2C : \begin{array}{l} C \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \qquad \text{II. } (C_6H_5)_2C : \begin{array}{l} C \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH. \end{array}$$

Eine ausgedehnte Anwendung findet festes *Alkalialkoholat* bei Kondensationen, die unter Abspaltung von Alkohol verlaufen (siehe weiter unten, S. 590). —

Als Beispiel für die Anwendung von Natriumäthylat in gelöster Form sei die Darstellung von β-Ionon durch Kondensation von β-Cyclo-citral mit Aceton erwähnt (S. 696). Es genügen hierbei 0,05 Teile Natrium in abs. Alkohol auf 1 Teil Aldehyd und 3 Teile Keton.

Bei der Kondensation von 10 g Benzylcyanid mit 9,5 g Benzaldehyd zu α-Phenyl-zimtsäure-nitril: $C_6H_5 \cdot CHO + CH_2\left\langle\begin{array}{l} CN \\ C_6H_5 \end{array}\right. = C_6H_5 \cdot CH{=}C\left\langle\begin{array}{l} CN \\ C_6H_5 \end{array}\right.$ reichen 5 ccm einer 20%igen *Natriumalkoholat*lösung als Kondensationsmittel aus[5]).

Die völlig analoge Kondensation von Benzaldehyd mit Cyan-essigsäureester zu α-Cyan-zimtsäureester $\left(C_6H_5 \cdot CH{=}C\left\langle\begin{array}{l} CN \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array}\right.\right)$ verläuft ebenfalls bei Gegenwart sehr geringer Mengen *Natriumäthylat* in alkoholischer Lösung glatt. Die Ausbeute ist von der Menge des angewandten Äthylats abhängig. Es genügt für eine Ausbeute bis zu 80% 0,02 g Natrium (als Äthylat) auf je 5 g Benzaldehyd; wendet man mehr als 0,1 g Natrium an, so wird die Ausbeute mit Zunahme des Natriumäthylats immer schlechter[6]).

---

1) L. Claisen, B. *22*, 1010, Fußnote 1 (1889).
2) H. Fleischhauer, J. pr. [2], *47*, 376 (1893).
3) L. Claisen, B. *20*, 657 (1888).
4) H. Stobbe, B. *36*, 198 (1903); A. *308*, 89 (1899).
5) H. V. Frost, A. *250*, 157 (1889).
6) J. T. Carrick, J. pr. [2], *45*, 500 (1892).

3. Natriumamid ($Na \cdot NH_2$).

Diese Substanz, die bei 155° schmilzt[1]) und bei 400° zu sublimieren beginnt, bewährt sich bei manchen Kondensationen als *Ersatz für Natriumäthylat.* Während z. B. Aceton bei Behandlung mit diesem nur sehr langsam in Isophoron übergeht (S. 700), erfolgt die Kondensation bei Anwesenheit von Natriumamid augenblicklich unter heftiger Ammoniakentwicklung[2]).

Bei der Darstellung des Pseudojonons durch alkalische Kondensation von Citral mit Aceton (S. 696) hat Natriumamid große Vorzüge vor den sonst dazu benutzten Basen, wie wässerigen *Baryumhydroxyd*, wässerig-alkoholischer *Kalkmilch* u. dgl. Die Reaktion verläuft mit *Natrium-* oder *Kaliumamid*, von dem nur sehr geringe Mengen erforderlich sind, unter Ausschluß von Wasser bereits bei Zimmertemperatur, ist schon nach kurzer Zeit beendet und ergibt erheblich (um etwa 30%) höhere Ausbeuten[3]), als beim Arbeiten mit anderen Kondensationsmitteln, da das Pseudojonon bei Gegenwart von Wasser gegen alkalische Agentien außerordentlich empfindlich ist[4]).

Die Anwendung des Natriumamids bei der Indigoschmelze nach dem Heumannschen Verfahren wurde bereits unter a) erwähnt (S. 565); über Natriumamid als alkoholentziehendes Kondensationsmittel siehe weiter unten (S. 591).

4. Baryumhydroxyd.

Diese Base hat bisher vergleichsweise wenig Anwendung als Kondensationsmittel gefunden. Sie wurde, wie oben erwähnt, bei der Darstellung von Pseudojonon benutzt, ferner bei Kondensationen mit Brenztraubensäure[5]).

5. Ammoniak; primäre und sekundäre organische Basen.

Ammoniak und namentlich organische Amine, wie die *Mono-* und *Dialkylamine*, *Anilin*, *Piperidin* usw. haben sich außerordentlich gut bewährt bei Kondensationen, die einerseits zwischen dem Aldehydsauerstoff der verschiedensten aliphatischen und aromatischen Aldehyde, andererseits den Methylen-Wasserstoffatomen der verschiedensten Ester (Acetessigester, Malonsäureester, Cyanessigester usw.) und Ketone (Acetyl-, Benzoylaceton usw.) sich abspielen. Die Methylengruppe steht dabei entweder zwischen zwei negativen Radikalen oder „reaktiven Gruppen", wie in Verbindungen vom Typus des Acetessigesters: $X \cdot CH_2 \cdot X$, oder es ist nur eine reaktive Gruppe, nämlich die Nitrogruppe, mit Methylen verbunden: $R \cdot CH_2 \cdot X$, wobei R nicht bloß ein Alkoholradikal zu sein braucht, sondern auch Wasserstoff sein kann („saure Methylgruppe"[6])).

So ist z. B. 2,4-Dinitro-toluol mit Aldehyden in Gegenwart von Basen, insbesondere *Piperidin*, bei etwa 160—170° leicht zu 2,4-Dinitro-stilben kondensierbar[7]) (S. 680).

---

[1]) Ganz rein schmilzt Natriumamid bei 208°; J. M. Mc Gee, Am. Soc. *43*, 586 (1921); C. *1921*, III, 398. [2]) M. Freund und E. Speyer, B. *35*, 2322 (1902).

[3]) F. Bayer u. Co., D. R. P. 147839; Frdl. *7*, 726 (1905).

[4]) F. Tiemann, B. *31*, 841 (1898).

[5]) O. Böttinger, A. *172*, 241 (1874); *208*, 122 (1881).

[6]) Siehe besonders: E. Knoevenagel, B. *37*, 4461 (1904); hier befindet sich eine ausführliche Literaturzusammenstellung.

[7]) F. Bayer u. Co., D. R. P. 124681. — J. Thiele und R. Escales, B. *34*, 2842 (1901).

Auch aliphatische Nitrokörper (Nitromethan, -äthan, Phenylnitromethan) lassen sich bei Gegenwart organischer Basen unter Wasserabspaltung nach folgendem Schema kondensieren:

$$R \cdot CHO + R \cdot CH_2 \cdot NO_2 = R \cdot CH = CR \cdot NO_2 + H_2O.$$

Besonders primäre Basen, wie *Amylamin*, *Äthylamin* und auch *Methylamincarbonat* sind imstande, diese Reaktion herbeizuführen. Sekundäre Amine, wie *Piperidin* und *Diäthylamin*, scheinen hierzu schlechter geeignet zu sein, denn entweder bleibt die Reaktion ganz aus, oder es entstehen polymere Produkte der zu erwartenden ungesättigten Nitrokörper[1]).

Die gleichen Kondensationen werden aber auch bewirkt durch *Chlorzink*[2]), *Ätzalkali* in alkoholischer Lösung[3]) und *Natriummethylat*[4]).

Noch mehr erweitert wird das Gebiet der mittelst organischen Basen durchführbaren Kondensationen dadurch, daß an Stelle von Aldehyden auch Ketone, sowohl aliphatische[5]), wie cyklische[6]), zu den in Rede stehenden, unter Wasseraustritt verlaufenden Reaktionen befähig sind.

Über den Reaktionsmechanismus bei Kondensationen mit organischen Basen siehe oben (S. 563—564).

II. ***Basisch reagierende anorganische Salze*** *als Wasser abspaltende Kondensationsmittel.*

Häufig wirken die im vorstehenden erwähnten basischen Stoffe ungünstig, sei es, daß sie zu energisch reagieren, sei es, daß sie auf die Ausgangsstoffe oder die Reaktionsprodukte verharzend einwirken. In diesen Fällen sind oft an Stelle der freien Basen *alkalisch reagierende Salze* vorzuziehen. Als solche wendet man bei Kondensationen, die unter Wasserabspaltung verlaufen, namentlich *wasserfreies Natriumcarbonat*, *Trinatriumphosphat* (S. 577, 696) oder *Natriumsulfit* (S. 736—737) an.

Die ersten beiden bewährten sich z. B. bei der Darstellung von Triketopentan $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ mit Hilfe der Ehrlich-Sachsschen Kondensation zwischen Acetyl-aceton und p-Nitroso-dimethylanilin[7]) (vgl. S. 557).

III. ***Anorganische und organische Säuren*** *als Wasser abspaltende Kondensationsmittel.*

Hierher gehören die anorganischen Säuren: *Salz-* und *Schwefelsäure*, und die organischen Säuren: *Oxal-* und *Essigsäure*. Die beiden starken Mineralsäuren werden außerordentlich häufig als Kondensationsmittel angewendet. Sie haben den gemeinsamen Vorzug, daß sie bei manchen Kondensationen von primären Aminen die Aminogruppe durch Salzbildung vor unerwünschten Nebenreaktionen „schützen" (vgl. S. 557, 583 u. 707).

[1]) E. Knoevenagel und L. Walter, B. *37*, 4502 (1904).
[2]) B. Priebs, A. *225*, 321 (1884). — Th. Posner, B. *31*, 656 (1898).
[3]) J. Thiele, B. *32*, 1293 (1899); A. *325*, 1 (1902).
[4]) L. Bouveault und A. Wahl, C. r. *120*, 1265; *121*, 210 (1895); B. *28*, R. 606 u. 774 (1895).
[5]) Gust. Komppa, B. *33*, 3530 (1900).
[6]) E. Knoevenagel, B. *37*, 4463 (1904).
[7]) F. Sachs und A. Römer, B. *35*, 3310 (1902).

1. Salzsäure.

Man benutzt sowohl *gasförmigen Chlorwasserstoff* als auch seine Lösungen in Wasser oder absolutem Alkohol. Wenn das Reaktionsgemisch flüssig ist, so leitet man häufig das getrocknete Gas direkt ein, oft bis zur Sättigung (S. 694, 704).

Feste Körper löst man gewöhnlich in Eisessig oder Alkohol (S. 688, 713), leitet ebenfalls Salzsäuregas ein oder setzt je nach dem leichteren oder schwierigeren Verlauf der Reaktion *verdünnte, konzentrierte* oder *rauchende Salzsäure* hinzu (S. 675, 677, 684). Bisweilen genügt bei Kondensationen (ebenso wie bei der Esterifizierungsmethode nach Emil Fischer) der Zusatz sehr geringer Mengen der Säure.

Gelegentlich arbeitet man auch mit *rauchender Salzsäure* im Einschlußrohr[1]) (S. 689).

Die Hauptanwendung scheint Salzsäure bei den überaus zahlreichen Kondensationen zu finden, deren eine Reaktionskomponente ein aliphatischer oder aromatischer Aldehyd ist, während die andere Komponente den verschiedensten Körperklassen angehören kann, z. B. den Phenolen (S. 683 ff.), Aldehyden (S. 704 ff.), Carbonsäuren (S. 690 ff.), aromatischen Aminen (S. 707 ff.), Methylketolen (S. 712 ff.) usw. In allen diesen Fällen tritt unter dem Einfluß der Salzsäure der Sauerstoff der Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen, die entweder zwei Ringkernen oder einer sauren Methyl- bzw. Methylengruppe entstammen, als Wasser aus.

Bei den meisten dieser Reaktionen kann an die Stelle des Aldehyds ein Keton treten, z. B. bei der Kondensation mit Phenolen (S. 689), Ketonen (S. 699), aromatischen Aminen (S. 710), Methyl-ketolen (S. 713) usw.

2. Schwefelsäure.

Diese Säure ist in ihrer Wirkungsweise der Salzsäure sehr ähnlich und kann sie vielfach ersetzen. Sie hat vor dieser den Vorzug, nicht in Äther löslich zu sein, so daß sie bei Ätherextraktionen nicht zusammen mit der organischen Substanz in den Äther übergeht, andererseits den Nachteil, u. U. nicht nur kondensierend, sondern zugleich auch oxydierend[2]) und sulfurierend (S. 715) zu wirken.

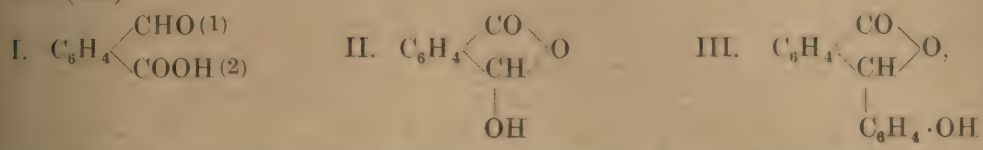
Man verwendet nicht nur *rauchende* und *konzentrierte Schwefelsäure* (S. 677, 678, 680, 683), deren stark wasseranziehende Wirkung ja bekannt ist, sondern auch wässerige *verdünnte Säure*. Gelegentlich erweist sich auch Verdünnen mit Eisessig (S. 669, 684, 689) oder mit Äthyl- sowie mit Methylalkohol (S. 701) als zweckmäßig.

Ganz besonders bewährte sich in einigen Fällen eine 73%*ige Schwefelsäure* (= 57° Bé), die dem Hydrat $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ entspricht[3]); sie unterscheidet sich in ihrer Wirkungsweise bisweilen auffallend von Schwefelsäuren höherer Konzentration[4]). So reagiert z. B. o-Phtalaldehydsäure (I) bei Gegenwart der genannten Säure in ihrer desmotropen Form als Oxyphtalid (II)

---

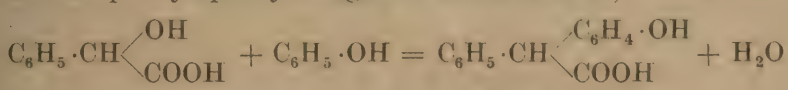
[1]) Z. B.: A. Dianin, B. *25*, R. 334 (1892).
[2]) Siehe z. B.: K. Elbs, B. *41*, 3628 (1908).
[3]) A. Bistrzycki und J. Flatau, B. *30*, 124, Fußnote 2 (1897).
[4]) Vgl. auch z. B.: C. Liebermann, B. *29*, 184 (1896).

und kondensiert sich leicht mit Phenolen zu farblosen Oxyphenyl-phtaliden (III):



während bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure (66° Bé) gefärbte Verbindungen von anderer Zusammensetzung entstehen[1]) (S. 688).

In ähnlicher Weise läßt sich mittelst 73%*iger Schwefelsäure* Mandelsäure mit Phenol zu p-Oxydiphenyl-essigsäure kondensieren[2]):



(Daneben entsteht das Lakton der o-Oxydiphenyl-essigsäure.)

Von Interesse ist das spezifische Verhalten der Schwefelsäure zum Unterschied gegen alkalische Kondensationsmittel bei der Heumannschen Indigosynthese. Bei dieser gelingt die Kondensation mit *Alkali* nur bei Derivaten der Anthranilsäure, die eine Methylengruppe enthalten: $C_6H_4\langle{}^{NR\cdot CH_2-}_{COOH}$, nicht dagegen gelingt die Wasserabspaltung aus einer Methingruppe, wie sie z. B. im Anthranilsäure-malonester = $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CH(COOR)_2}_{COOH}$ enthalten ist. *Konzentrierte Schwefelsäure* wirkt gerade umgekehrt. Sie ist nicht imstande, die Wasserabspaltung aus dem Methylen zu vermitteln, selbst wenn dieses von ungesättigten, reaktiven Gruppen umgeben ist, wie z. B. in Acyl-phenyl-glycincarbonsäure, wohl aber verwandelt sich obiger Malonester und einige andere ähnliche Verbindungen beim Erwärmen mit gewöhnlicher *konzentrierter Schwefelsäure* in Indigosulfosäure[3]).

Eine technisch wichtige Anwendung findet Schwefelsäure ferner bei der Darstellung von Rhodaminfarbstoffen. Während die Gewinnung von Fluoresceïn aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten (ev. unter Zusatz von wasserfreier *Oxalsäure*) gelingt (S. 719), hat sich zur Kondensation von Phtalsäure-anhydrid mit m-Amino-phenol und zum Schutze seiner Aminogruppe die Mitwirkung von *konz. Schwefelsäure* in starkem Überschusse als notwendig erwiesen[4]) (vergl. S. 719).

3. *Oxalsäure.*

Man verwendet ausschließlich die wasserfreie Substanz, die besonders im Schmelzflusse stark wasserentziehend wirkt (S. 707 u. 719).

4. *Essigsäure.*

Auch diese Säure wendet man fast ausschließlich in wasserfreiem Zustande, also in Form von *Eisessig* an, häufig *im Gemisch mit Schwefelsäure*

[1]) A. Bistrzycki und G. J. Oehlert, B. *27*, 2632 (1894).
[2]) A. Bistrzycki und J. Flatau, B. *28*, 989 (1895); *30*, 124 (1897).
[3]) D. Vorländer und C. Koettnitz, B. *33*, 2466 (1900).
[4]) Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 44002; Frdl. *2*, 68 (1891).

(siehe oben) und in Verbindung mit anderen wasserentziehenden Mitteln (S. 587 u. 688), z. B. als Verdünnungsmittel bei Kondensationen mit *Aluminiumchlorid* (S. 586).

IV. ***Säure-anhydride und -chloride*** *als wasserentziehende Kondensationsmittel.*

1. Phosphor-pentoxyd.

Die überaus energisch wasseranziehende und -bindende Wirkung dieser Substanz hat für Kondensationen, die unter Wasserabspaltung verlaufen, weitgehendste Anwendung gefunden (S. 669, 675, 700, 714, 715, 717, 718).

Man arbeitet mit *Phosphor-pentoxyd* häufig im Einschlußrohr und mischt zweckmäßig feinkörnigen Sand hinzu, um es möglichst fein zu verteilen und eine Verringerung der wirksamen Oberfläche durch Klumpigwerden zu verhüten. So stellt man z. B. Benzophenon durch 4—5stündiges Erhitzen eines Gemisches von Benzoësäure, Benzol und Phosphorpentoxyd im Einschlußrohr auf 180—200° dar. Ein Überschuß an dem Kondensationsmittel ist aber hierbei zu vermeiden, da das Benzophenon sonst weiter kondensiert wird [1]).

Nach dieser Methode läßt sich Benzoësäure auch z. B. mit Dimethylanilin kondensieren [2]).

2. Phosphor-oxychlorid ($POCl_3$).

Diese bei —1,5° erstarrende und bei 107° siedende, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit dient u. a. zur Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Aminen (S. 707), z. B. zur Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, indem man die Komponenten in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erwärmt und langsam Phosphor-oxychlorid zufließen läßt [3]):

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

In manchen Fällen erweist sich der Zusatz von *Chlorzink* zum Phosphoroxychlorid als nützlich (S. 717).

3. Essigsäure-anhydrid.

Dieses bei 137° siedende Anhydrid bewährt sich als ein bedeutend stärkeres Kondensationsmittel als Eisessig. Meist verwendet man es bei Gegenwart von *Kalium-* oder *Natriumacetat* (Perkinsche Synthese; S. 704). sowie im Gemisch mit *Chlorzink*.

Man arbeitet im letzteren Fall vielfach im Einschlußrohr. Bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium zu α-Phenyl-o-nitrozimtsäure erhitzt man z. B. die Komponenten mit *Chlorzink* und *Essigsäure-anhydrid* im Ölbade 5 Stunden auf 120° [4]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_2C\begin{matrix} C_6H_5 \\ COONa \end{matrix} = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = C\begin{matrix} C_6H_5 \\ COONa \end{matrix} + H_2O$$

---

[1]) M. Kollaritz und V. Merz, B. *5*, 448 (1872); *6*, 536 (1873).
[2]) Emil Fischer, A. *206*, 90 (1881).
[3]) M. Nencki, B. *19*, 744 (1886); vgl auch: M. *9*, 1148 (1888).
[4]) R. Pschorr, B. *29*, 497 (1896).

V. *Anorganische Metallsalze* als wasserabspaltende Kondensationsmittel.

1. Zinkchlorid.

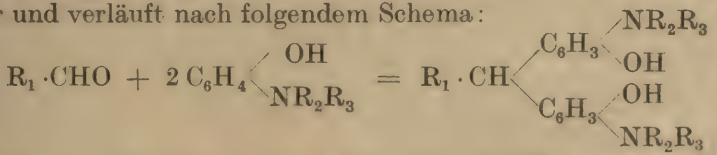
Dieses bereits mehrfach erwähnte Salz (vgl. S. 560 u. 562), dessen Reindarstellung ebenfalls schon beschrieben wurde (S. 569—570), zeichnet sich durch ein besonders energisches Wasserbindungsvermögen aus, weshalb es bei Kondensationen, die unter Wasserabspaltung verlaufen, ausgedehnteste Anwendung findet; zu diesem Zweck wird Chlorzink bei weitem am häufigsten benutzt, zuerst von O. Fischer[1]) (vgl. S. 670,, 672, 675, 680, 691, 720).

Der Wasserdampfdruck über dem feuchten, äußerst hygroskopischen Salz beträgt bei 25° nur 0,85 mm, bei 50° 2,19 mm Quecksilbersäule, und selbst beim Schmelzpunkt (290—297°) gibt es seinen Wassergehalt nicht vollständig ab (vgl. oben, S. 570). Aus diesem Grunde ist es als wasserentziehendes Mittel innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen benutzbar. Merkwürdigerweise wirkt es bisweilen, z. B. bei der Kondensation aromatischer Ketone mit Aminen, nicht unter Wasser bindung, sondern unter mehr oder weniger starker Wasserdampf entwicklung. Man muß daher wohl annehmen, daß es nicht allein durch seine Hygroskopicität, sondern auch katalytisch wasserabspaltend wirkt[2]).

Der Reaktionsmechanismus bei Kondensationen mit Zinkchlorid ist bereits oben besprochen worden (S. 562).

Man verwendet *Chlorzink* meist in fester Form, indem man das Reaktionsgemisch entweder direkt mit ihm auf dem Wasser- bzw. Ölbade schmilzt („Chlorzinkschmelze") (S. 707, 717), oder es in Einschlußröhren auf höhere Temperaturen erhitzt[3]) (S. 680, 681), im letzteren Falle gelegentlich unter Zusatz von *Chlorcalcium*[4]).

Bei leicht erfolgenden Kondensationen wird Chlorzink öfters auch gelöst angewendet, z. B. in Eisessig[5]) oder in Alkohol[6]). Bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit m-Amino-phenolen oder deren Abkömmlingen zu Leukobasen der Triphenylmethanreihe arbeitet man entweder in *alkoholischer Chlorzinklösung*, in *Eisessiglösung* unter Zusatz von wenig *konz. Schwefelsäure* oder *Chlorzink*, mit wenig *konz. Salzsäure* und *Chlorzink* oder endlich auch nur mit *konz. Schwefelsäure*[7]). Hat man die Kondensation in alkoholischer Chlorzinklösung vorgenommen, so wird die entstandene Leukobase direkt durch Eingießen in kaltes Wasser erhalten. Der Prozeß ist allgemein anwendbar und verläuft nach folgendem Schema:



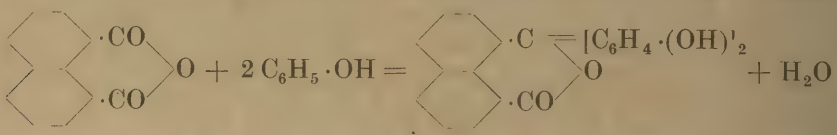
R_1 = Phenyl, ev. substituiert durch NO_2, NH_2, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, OH, CH_3, Halogen;
R_2 = Alkyl oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest;
R_3 = ein Wasserstoffatom oder Alkyl.

[1]) O. Fischer, B. *9*, 1753 (1896); A. *206*, 86 (1880). — Vgl. auch: J. Kondakoff, J. pr. [2], *48*, 467 (1893). [2]) G. Reddelien, A. *388*, 165 (1912).
[3]) Th. Posner, B. *31*, 656 (1898). — O. Döbner, B. *12*, 813 (1879). — H. v. Huber, B. *36*, 1657 (1903).
[4]) A. Calm, B. *16*, 2786 (1883). [5]) A. Bourquin, B. *17*, 502 (1884).
[6]) P. Friedländer und A. Weinberg, B. *15*, 2103 (1882).
[7]) F. Bayer u. Co., D. R. P. 62574; Frdl. III, 98 (1896).

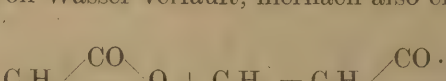
Nicht unerwähnt darf bleiben, daß manche Kondensationen bei Gegenwart von *Chlorzink* viel weniger glatt verlaufen, als ohne Anwesenheit irgendeines Kondensationsmittels[1]).

2. *Aluminiumchlorid* (Al_2Cl_6).

Seine Hauptanwendung findet das Salz zur Salzsäureabspaltung (vgl. oben, S. 570 ff). In einzelnen Fällen aber erweist es sich auch zur Wasserabspaltung von größtem Wert, so z. B. bei der Kondensation von Naphtalsäure-anhydrid mit Phenol zu Phenol-naphtalein, eine bei Anwesenheit von *Aluminiumchlorid* glatt verlaufende Reaktion, bei der *konz. Schwefelsäure*, *Chlorzink* und *Zinntetrachlorid* als Kondensationsmittel völlig versagen[2]):



Hier sei auch die wichtige Synthese von o-Benzoyl-benzoësäure aus Phtalsäure-anhydrid und Benzol bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* erwähnt, obwohl der Vorgang bei Betrachtung der summarischen Gleichung ohne Abspaltung von Wasser verläuft, hiernach also einen Additionsprozeß vorstellen würde:



Aber man kann wohl annehmen, daß die Reaktion nicht eigentlich mit Phtalsäure-anhydrid, sondern mit der freien Säure zustande kommt, von der zunächst nur ein einziges Molekül zugegen zu sein braucht:

Bei diesem Vorgang, der eine wirkliche Kondensation vorstellt, wird Wasser abgespalten, das nun ein zweites Molekül Phtalsäureanhydrid hydrolysieren kann. Dieses regeneriert bei der Umsetzung mit Benzol das eine Molekül Wasser, das daher ausreicht, den Prozeß völlig zu Ende zu führen.

An *Aluminiumchlorid* ist zur quantitativen Durchführung der Reaktion (97% Ausbeute[3])) auf ein Molekül Phtalsäure-anhydrid genau ein Molekül Al_2Cl_6 erforderlich, so daß dieses bei der Darstellung von o-Ketonsäuren nicht katalytisch, sondern im gewöhnlichen Sinne chemisch wirkt[4]) (vgl. betreffs des Reaktionsmechanismus im übrigen oben, S. 561).

Während man bei der Kondensation von Benzol, Toluol und ähnlichen Flüssigkeiten mit Phtalsäureanhydrid ohne besonderes Lösungsmittel auskommt, ist ein solches bei festen Kohlenwasserstoffen, z. B. dem erst bei 80° schmelzenden Naphtalin, notwendig. Bei der Darstellung von Naphtoylbenzoësäure ist es nun zweckmäßig, nicht die sonst bei Aluminiumchlorid-Synthesen üblichen Lösungsmittel Petroläther oder Schwefelkohlenstoff anzuwenden (vgl. S. 572), sondern Benzol oder Toluol. Diese Kohlenwasser-

---

[1]) Eug. Bamberger und B. Berlé, A. *273*, 319 (1893).
[2]) G. F. Jaubert, B. *28*, 991 (1895). [3]) G. Heller, Z. ang. *19*, 670 (1906).
[4]) G. Heller und K. Schülke, B. *41*, 3627 (1908).

stoffe reagieren zwar zunächst selbst mit dem Aluminiumchlorid, aber das Naphtalin verdrängt sie alsbald aus der komplexen Verbindung und die gewünschte Kondensation verläuft sehr glatt, indem der zugesetzte Kohlenwasserstoff scheinbar nur als Lösungsmittel fungiert[1]).

Bei der Synthese des Aceto-vanillins aus Guajakol und Eisessig wendet man das Aluminiumchlorid zweckmäßig zusammen mit *Chlorzink* in Form eines feingepulverten Gemisches an[2]):

$$C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_3\\OH\end{matrix} + CH_3\cdot COOH = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3\begin{matrix}O\cdot CH_3\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Auch in Form von Doppelchloriden, z. B. außer mit $ZnCl_2$ auch zusammen mit Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $TiCl_4$, $SnCl_4$, Sb_2Cl_5, hat das Chloraluminium Verwendung gefunden[3]).

3. Zinntetrachlorid ($SnCl_4$).

Dieses Salz, eine bei —33° kristallinisch erstarrende, bei 114° siedende Flüssigkeit, stellt infolge seiner wasserabspaltenden Fähigkeit ebenfalls ein für manche Zwecke sehr wertvolles Kondensationsmittel dar.

Es dient z. B. (neben *Phosphorpentoxyd* oder *konz. Schwefelsäure* u. dgl.) zur Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (S. 669 bis 671), zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen (S. 672—674) und bei Phtaleïnkondensationen (S. 718).

Während z. B. die Kondensation von Acetaldehyd (in Form von Paraldehyd) mit Thymol zu Dithymol-äthan bei Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* harzartige Nebenprodukte ergibt, verläuft sie bei Anwendung eines Gemisches von gleichen Teilen *Zinnchlorid* und Chloroform sehr glatt[4]):

$$CH_3\cdot CHO + 2\,\underset{(1)}{(CH_3)}\underset{(4)}{(C_3H_7)}\cdot C_6H_3\cdot\underset{(3)}{OH} = CH_3\cdot CH\begin{matrix}(CH_3)(C_3H_7)\cdot C_6H_2\cdot OH\\(CH_3)(C_3H_7)\cdot C_6H_2\cdot OH\end{matrix} + H_2O$$

Bei der analogen Darstellung von Diphenol-äthan fügt man in die kalt gehaltene Mischung von geschmolzenem (etwas überschüssigem) Phenol und Paraldehyd tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln das *Zinnchlorid* hinzu[5]).

Kondensiert man Phenol mit Salicylsäure zu Salicyl-phenol:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot COOH + C_6H_5\cdot OH = OH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2O,$$

so erhält man unter Zusatz von *Zinnchlorid* eine bessere Ausbeute als mit *Chlorzink*[6]).

Bei der Kondensation von Benzhydrol mit Toluol zu Diphenyl-p-tolylmethan (S. 670) erhält man beim Arbeiten mit *Phosphorpentoxyd* ein sehr unreines Produkt[7]), aus dem erst E. und O. Fischer die reine Verbindung abzuscheiden vermochten[8]). Wendet man dagegen *Zinnchlorid* als Konden-

---

[1]) G. Heller, D. R. P. 193961; C. *1908*, I, 1113. — G. Heller und K. Schülke, a. a. O. [2]) Th. Otto, B. *24*, 2869 (1891).
[3]) Ad. Herran und Alfr. Chandé, D. R. P. 7991; B. *13*, 211 (1880).
[4]) A. Steiner, B. *17*, 287 (1878). [5]) R. Fabinyi, B. *11*, 283 (1878).
[6]) A. Michael, B. *16*, 2298 (1883).
[7]) W. Hemilian, B. *7*, 1209 (1874); vgl. auch B. *16*, 2369 (1883).
[8]) E. und O. Fischer, A. *194*, 263 (1878).

sationsmittel an, so entsteht ohne weiteres ein sehr reines Präparat (vgl. S. 670[1])).

h) Ammoniak abspaltende Kondensationsmittel.

Als solche kommt hauptsächlich *Salzsäure* oder *Chlorzink* in Betracht, im besonderen bei der Synthese von Indolderivaten nach E. Fischer (vgl. im übrigen S. 725—726).

Auch bei anderen inneren Kondensationen, die unter Ammoniakabspaltung verlaufen, erweist sich der Zusatz starker (20%iger) *Salzsäure* als sehr vorteilhaft. Man arbeitet dabei gewöhnlich bei höherer Temperatur (180°) im Einschlußrohr unter Druck[2]).

Bei der Kondensation von α-Naphtylamin mit Methylalkohol zu α-Naphtyl-methyläther verwendet man *Chlorzink* und erhitzt im Einschlußrohr auf 180—200°[3]):

$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot OH = C_{10}H_7 \cdot OCH_3 + NH_3.$$

i) Alkohol abspaltende Kondensationsmittel.

Für die große Anzahl wichtiger Synthesen, die mit Säureestern in der Weise ausführbar sind, daß aus diesen Alkoxyl (meist $C_2H_5 \cdot O$—), aus der Gegenkomponente ein Wasserstoffatom abgespalten wird, mithin Alkohol oder — bei Anwesenheit überschüssigen Natriums — Natriumalkoholat auftritt (vgl. S. 726ff.), kommen hauptsächlich die folgenden vier Kondensationsmittel in Betracht (aufgeführt in der Reihenfolge zunehmender Wirksamkeit[4])): 1. *Natrium-äthylat in alkoholischer Lösung*; 2. *festes alkoholfreies Natrium-äthylat*; 3. *metallisches Natrium*; 4. *Natrium-amid*. Außerdem wird gelegentlich *Zinkchlorid* für den gleichen Zweck angewendet.

1. Alkalimetall.

Mit Hilfe *metallischen Natriums*, das zuerst von Geuther[5]), sowie — unabhängig von ihm — von Frankland und Duppa[6]) auf einbasische organische Säuren zur Einwirkung gebracht wurde, läßt sich z. B. Acetessigester aus Essigester darstellen (S. 726—732).

Jedoch scheint hierbei nicht eigentlich Natrium, sondern *Natriumäthylat* das wirksame Agens zu sein[7]); dieses bildet sich als Zwischenprodukt entweder aus den Spuren freien Alkohols, die Essigester fast stets enthält, oder aus Alkohol, der durch Zerstörung eines Teiles des Essigesters entsteht[8]), und wird im Laufe der Reaktion, bei der ja Alkohol abgespalten wird, immer von neuem regeneriert. Bewiesen wird die Annahme, daß Natriumäthylat das eigentliche Kondensationsmittel ist[7]), einesteils indirekt dadurch, daß die Reaktion auch bei Anwendung von *Natriumäthylat* in manchen Fällen

---

[1]) A. Bistrzycki und J. Gyr, B. *37*, 659 (1904).
[2]) E. Täuber, B. *24*, 200 (1891). — D. R. P. 58165; Frdl. III, 33 (1896).
[3]) A. Hantzsch, B. *13*, 1347 (1880). [4]) L. Claisen, B. *38*, 709 (1905).
[5]) Geuther, J. *1863*, 323; vgl.: J. Wislicenus, A. *186*, 161ff. (1877).
[6]) E. Frankland und B. J. Duppa, A. *135*, 217 (1865); *138*, 204 u. 328 (1866). — Vgl. im übrigen J. Wislicenus, A. *186*, 161ff. (1877).
[7]) Vgl. darüber: L. Claisen, B. *38*, 710ff. (1905).
[8]) L. Claisen, B. *20*, 651 (1887).

mit fast ebenso guter Ausbeute wie mit metallischem Natrium verläuft[1]), und andernteils direkt dadurch, daß vollkommen alkohol- und wasserfreier Essigester von Natrium erst bei höherer Temperatur und ohne Wasserstoffentwicklung angegriffen wird[2]).

Bei der Darstellung von Natracet-essigester mittelst *Natrium* hängt daher die Ausbeute wesentlich von der Beschaffenheit des angewandten Essigesters ab[3]), der auch anderseits nicht zu viel Alkohol enthalten darf, weil dieser fertigen Natracetessigester zu einem gewissen Betrage im Sinne folgender Gleichung in Essigester und Natriumalkoholat zu spalten vermag[4]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5 \cdot OH = 2\,CH_3 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa.$$

Die Ausbeute an Acetessigester ist im übrigen um so größer, je geringer die auf einmal in Reaktion gebrachten Quantitäten der Reaktionskomponenten sind, und je vollständiger das Natrium sich im Essigester freiwillig, ohne von außen zugeführte Wärme, löst. Das letztere wird durch feine Zerteilung des Metalls, wodurch dessen wirksame Oberfläche vergrößert wird, befördert. Jedoch findet die Reaktion bei Anwendung von *Natriumpulver* (S. 578) zu heftig statt. Am günstigsten gestaltet sich der Prozeß, wenn man Natrium in Würfelchen von etwa dem Kubikinhalt einer Erbse oder in möglichst dünne Scheiben zerschneidet. Die Auflösung erfolgt dann schnell, aber nicht zu heftig[5]).

Besonders auch bei der Darstellung von Diketonen von der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ (S. 729) wird zweckmäßig nicht *Natriumäthylat*, sondern *metallisches Natrium* als Kondensationsmittel angewendet. Man erspart sich so nicht nur die vorherige Darstellung des trockenen Äthylats, sondern erhält auch eine bessere Ausbeute, was begreiflich ist, wenn man bedenkt, daß in dem einen Fall doppelt so viel Alkohol austreten muß, als in dem anderen[4]), und die Gleichung II, wie oben erwähnt, umkehrbar ist:

I. $R \cdot COOC_2H_5 + Na + CH_3 \cdot CO \cdot R = R \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot R + H + C_2H_5 \cdot OH$;

II. $R \cdot COOC_2H_5 + NaO \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot R \rightleftarrows R \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot R + 2\,C_2H_5 \cdot OH$.

Für die Anwendung von Natrium ist aber noch von weiterem Vorteil, daß nicht alles Natrium, wie es die Gleichung I angibt, sondern nur die Hälfte in Natracet-essigester verwandelt wird; die andere Hälfte geht in Natriumäthylat über:

$$2\,CH_3 \cdot COOC_2H_5 + 2\,Na = CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa + H_2.$$

Dem zweiten Atom Natrium fällt also die wichtige Aufgabe zu, den austretenden Alkohol durch Umwandlung in Natrium-äthylat zu beseitigen und so die Begrenzung der Reaktion aufzuheben; für das andere Natrium-

[1]) L. Claisen; vgl. R. Anschütz und G. Schroeter, Lehrbuch der organischen Chemie, 11. Aufl. (1909), Bd. I, S. 456. — J. Wislicenus, A. *186*, 193 (1877).

[2]) A. Ladenburg, B. *3*, 305 (1870). — Vgl.: J. Wislicenus, A. *186*, 175 (1877). — L. Claisen und O. Lowman, B. *21*, 1155 (1888).

[3]) L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 15. Aufl. (1920), S. 168.

[4]) L. Claisen, A. *291*, 50 (1896); B. *38*, 717 (1905).

[5]) J. Wislicenus, A. *186*, 212 (1877).

atom kann infolgedessen der Prozeß nach Gleichung I bis zum Ende durchlaufen.

Als praktische Folgerung ergibt sich hieraus, daß man in allen Fällen, wo es angeht, die Ingredientien im Verhältnis von

$$R \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot + 2\,Na$$

aufeinander wirken lassen sollte.

Allerdings wirkt das Metall bei starker Verdünnung mit Äther oder anderen Solventien und bei der meist notwendigen Kühlhaltung der Mischung oft nicht oder nur unvollständig auf den eintretenden Alkohol ein. In diesen Fällen ist dann *Natrium-amid* vorzuziehen (siehe unten, S. 591).

Bei der Darstellung von Diketonen, z. B. bei der Darstellung von Benzoylaceton, verwendet man häufig als indifferente Verdünnungsmittel Äther[1]) oder Benzol[2]) und setzt das *Natrium* in Form von *Draht* oder *Band* hinzu (vgl. S. 729).

Über die Einwirkung von Kalium auf Fettsäureester hat neuerdings H. Scheibler[3]) Untersuchungen angestellt, die zu wichtigen Ergebnissen geführt haben und vielleicht einer ganz neuen Auffassung der Acetessigester-Kondensation den Weg ebnen. So entsteht aus Kalium und Essigester in Äther Kalium-Essigester, $CH_2 = C(OK)OC_2H_5$, der beim Zusatz von Essigester Acetessigester liefert[3]).

Auch bei der Darstellung der Acyloïne aus einbasischen Fettsäureestern wendet man *metallisches Natrium* in Gegenwart von wasserfreiem Äther oder Benzol an (S. 731).

2. *Alkali-alkoholat.*

Über dieses Kondensationsmittel, das u. a. zur Darstellung von Diketonen, z. B. von Benzoyl-aceton, benutzt wird[4]), ist bereits alles Nötige (Anwendungsweise, Darstellung in fester Form usw.) früher mitgeteilt worden (S. 577ff).

Natriumäthylat wirkt in alkoholischer Lösung noch schwächer als in fester, alkoholfreier Form. Es ist nur in wenigen Fällen, bei einigen Oxalester- und Ameisenester-Kondensationen anwendbar; die schwieriger erfolgende Umwandlung des Essigesters in Natracetessigester wird von ihm nicht oder doch nur in minimalem Betrage zuwege gebracht, und selbst mit dem *trockenem Äthylat* tritt diese Reaktion nur unvollständig und erst bei ziemlich hoher Temperatur und unter Druck ein[5]).

Überall da, wo die Kondensation schwieriger erfolgt, verdient daher *metallisches Natrium* vor dem Natrium-äthylat den Vorzug (vgl. den vorhergehenden Abschnitt).

Auf die Umkehrbarkeit der Acetessigester-Kondensation unter der Wirkung von Natriumalkoholat sei hier nur hingewiesen[6]).

[1]) L. Claisen, A. *291*, 50 (1896); B. *38*, 717 (1905).

[2]) H. Erdmann, Darstellung organischer Präparate.

[3]) H. Scheibler und J. Voß, B. *53*, 388 (1920); H. Scheibler und H. Ziegner, B. *55*, 789 (1922).

[4]) Siehe z. B.: Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 7. Aufl. (1905), S. 65.

[5]) L. Claisen, A. *291*, 50 (1896); B. *38*, 717 (1905).

[6]) Siehe darüber: W. Dieckmann, B. *33*, 2670 (1900). — W. Dieckmann und A. Kron, B. *41*, 1260ff. (1908).

3. *Alkali-amid.*

Dieses Kondensationsmittel, das sowohl bei Wasserabspaltungen (vgl. S. 580), als auch bei Alkoholabspaltungen vor Natrium bzw. Natriumäthylat häufig vorzuziehen ist[1]), wirkt bei den zuletzt genannten Kondensationen deshalb viel rascher und glatter als Natrium, weil von ihm der austretende Alkohol augenblicklich vernichtet, d. h. in Natriumalkoholat umgewandelt wird, so daß der Rückwärtsverlauf der Reaktion (vgl. oben S. 590) unterbunden ist[2]):

$$R \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot + 2\,Na \cdot NH_2 = R \cdot C(ONa) : CH \cdot CO \cdot + C_2H_5 \cdot ONa + 2\,NH_3.$$

Die zu befürchtende Bildung von Säureamiden aus den Estern tritt in größerem Betrage nicht ein[3]). Man läßt die Reaktionskomponenten meist im Verhältnis von 1 Molekül Keton zu 1 Molekül Säureester und 2 Molekülen Natriumamid aufeinander wirken; nur bei der Kondensation von Aceton mit Essigester wird zweckmäßig der letztere, der hierbei zugleich als Verdünnungsmittel dient, im Überschuß angewandt[3]) (vgl. auch S. 728, 729).

Während die Bildung von Benzoyl-aceton aus Acetophenon und Essigester mittelst *Natrium* oder *Natrium-äthylat* sehr glatt verläuft[4]), ergibt die zweite mögliche Synthese des Diketons: aus Aceton und Benzoësäureester bei der gleichen Arbeitsweise nur eine höchst spärliche Ausbeute[5]). Hier zeigt sich die Überlegenheit des *Natriumamids* über die beiden anderen Kondensationsmittel besonders deutlich, indem bei seiner Anwendung auch die zweite Synthese ein ganz gutes Ergebnis liefert, was bei der größeren Billigkeit der Ausgangsmaterialien nicht ohne Wert ist[3]).

Auch für die Ameisenesterkondensationen (Darstellung der Oxymethylenketone) erweist sich *Natriumamid* als recht gut geeignet[6]).

4. *Zinkchlorid.*

Gelegentlich zeigt *Chlorzink* neben seinen HCl-, H_2O- und NH_3-abspaltenden Eigenschaften (vgl. S. 569, 585 u. 588) auch die Fähigkeit, alkoholentziehend zu wirken. So kondensiert sich in seiner Gegenwart z. B. o-Ameisensäureäthylester mit Dimethyl-anilin zu Hexamethyl-p-leukanilin[7]) (vgl. S. 727—728).

---

[1]) M. Freund und E. Speyer, B. *35*, 2321 (1902).
[2]) L. Claisen, A. *291*, 50 (1896); B. *38*, 717 (1905).
[3]) L. Claisen (u. R. Feyerabend), B. *38*, 694 (1905).
[4]) Siehe z. B. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 7. Aufl. (1905), S. 65.
[5]) L. Claisen, A. *291*, 52 (1896).
[6]) L. Claisen, B. *38*, 696 (1905).
[7]) O. Fischer und G. Koerner, B. *17*, 99 (1884).

B. Spezieller und praktischer Teil.

Erster Abschnitt.

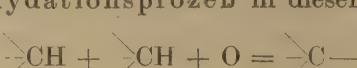
Kondensation unter Abspaltung von Elementen.

Kapitel 4.

Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff.

Häufig verknüpfen sich zwei organische Substanzen durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in der Weise, daß Wasserstoff abgespalten wird. Der Vorgang verläuft entweder als „pyrogene Reaktion" nach folgendem Schema:

oder aber als Oxydationsprozeß in diesem Sinne:



I. Kondensationen unter unmittelbarer Wasserstoffabspaltung durch bloßes Erhitzen („Auto-Pyrokondensation").

Erhitzt man organische Verbindungen über ihre Stabilitätsgrenze, wie es im größten Maßstabe in den glühenden Retorten der Gasanstalten und Kokereien geschieht, so spielen sich gleichzeitig Abbau- und Aufbauprozesse ab.

Bei diesen „pyrogenen Reaktionen" ist als primärer Vorgang stets eine Dissoziation des Moleküls anzunehmen, indem sich infolge der Temperatursteigerung die Anzahl der tätigen Valenzen verringert. Durch die Dissoziation werden intermediär Produkte mit wenigerwertigem Kohlenstoff, also „ungesättigte" Verbindungen geschaffen, welche unter den herrschenden Bedingungen meist unbeständig sind und im Zustande freier Valenzbetätigung zu „gesättigteren" Komplexen zusammentreten[1]).

Überhitzt man z. B. Benzoldampf, so zerfällt das Molekül primär in freies Phenyl und 1 Atom Wasserstoff. Sekundär vereinigen sich dann die Bruchstücke einerseits zu Diphenyl, andererseits zu molekularem Wasserstoff.

Man kann sowohl eine einheitliche Substanz als auch ein Gemisch verschiedener Substanzen der Pyrokondensation unterwerfen. Im ersteren Fall („Selbstkondensation") treten entweder zwei Moleküle untereinander durch C-C-Verkettung zusammen (dimolekulare Kondensation) oder aber die neue C-C-Verkühlung findet innerhalb jedes einzelnen Moleküls statt (monomolekulare oder innere Kondensation).

Ausgangsstoffe bei derartigen Synthesen sind fast stets entweder gasförmige oder unzersetzt flüchtige Kohlenwasserstoffe (welch letztere man zunächst in Dampfform überführt), seltener feste Substanzen.

Im folgenden wird zunächst die Arbeitsweise bei der pyrogenen Kondensation mit gas- oder dampfförmigen Stoffen, sodann mit festen Stoffen dargelegt.

[1]) Vgl.: W. Löb, Z. El. *10*, 504 (1904).

1. Kondensation durch Überhitzung von Dämpfen und Gasen (Autokondensationen).

a) Nach den klassischen Arbeiten Berthelots genügt es zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe, wenn man den Dampf der Reaktionskomponenten durch rotglühende Röhren streichen läßt[1]).

So vollzieht sich z. B. beim *Durchleiten* von Benzoldämpfen *durch ein glühendes Eisenrohr* die folgende Reaktion: $C_6H_6 + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$.

Dieser Prozeß, der ein typisches Beispiel einer pyrogenen Synthese bildet, ist die gewöhnliche Darstellungsart von Diphenyl nach der Berthelotschen Methode[1]).

Darstellung von Diphenyl[2]). (Abb. 12.) Der Siedekolben S von etwa 1½ l Inhalt enthält 500 g Benzol, das in einem Wasserbade zum Sieden erhitzt wird. Aus dem Siedekolben gelangen die Benzoldämpfe durch das Glasrohr b in das schmiedeeiserne Rohr R (von etwa 1 m Länge und 20 mm lichter Weite), das mit Bimssteinstücken gefüllt ist und in einem gut wirkenden Verbrennungsofen zur hellen Rotglut erhitzt wird. Das überschüssige, unverändert gebliebene Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Diphenyl durch das Rohr e in den Kühler K und fließt dann durch das Rohr c, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben zurück. Aus dem Rohrstutzen d entweicht der gebildete Wasserstoff; a ist ein Sicherheitsrohr. Nach 6—10 stündigem Gange des kontinuierlich funktionierenden Apparates wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: die über 150° siedende Fraktion erstarrt in der Vorlage und ist fast reines Diphenyl. Ausbeute daran über 100 g.

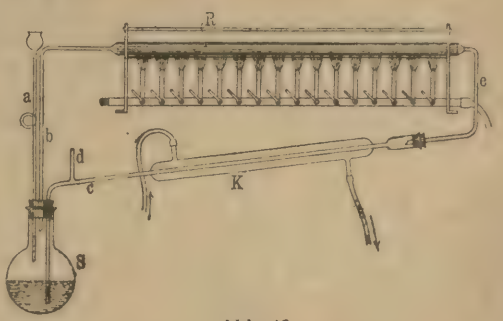


Abb. 12.
Apparat zur pyrogenetischen Darstellung von Diphenyl aus Benzol.

Neben Diphenyl lassen sich aus den hochsiedenden Fraktionen drei Kohlenwasserstoffe isolieren: p-Diphenylbenzol, m-Diphenylbenzol und Triphenylen[3]) (vgl. auch weiter unten S. 606).

Die beste Ausbeute (ca. 70%) an Diphenyl wird erhalten, wie systematische Untersuchungen über die Temperatur und die Dauer des Erhitzens ergeben haben, wenn man das Benzol durch ein 3,2 cm weites, auf einer Strecke von 36 cm auf 720° erhitztes Eisenrohr mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm Benzol per 20 Min. leitet; bei 600° findet noch keine Diphenylbildung statt[4]).

Durch die gleiche Methode lassen sich die Benzolkerne im Diphenylmethan verknüpfen, wobei durch „innere Kondensation" Fluoren (o-Diphenylen-methan), wenn auch nur in geringer Ausbeute, entsteht[5]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 \;=\; \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + H_2$$

[1]) M. Berthelot, Z. *1866*, 707; vgl. a.: C. r. *62*, 965 (1865); *63*, 479 (1866); A. ch [4], *9*, 445 (1866); *12*, 52 (1867); *16*, 143, 172 (1869).

[2]) Nach E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate, 7. Aufl., S. 63. — Vgl. auch G. Schultz, B. *9*, 547 (1876); H. Hübner, A. *209*, 339 (1881); W. La Coste und C. Sorger, A. *230*, 5 (1885).

[3]) H. Schmidt und G. Schultz, A. *203*, 135 (1880); C. Mannich, B. *40*, 163 (1907).

[4]) C. Smith und W. Lewcock, Soc. *101*, 1453; C. *1912*, II, 1436.

[5]) C. Graebe, A. *174*, 194 (1874).

Der Wasserstoff entweicht in diesem Falle nicht als solcher, sondern reduziert ein zweites Molekül Diphenyl-methan zu Benzol und Toluol.

In ähnlicher Weise entsteht aus Stilben Phenanthren und daneben Toluol[1]):

$$3\ \begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{matrix} = 2\ \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\ \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix} + 2\,C_6H_5\cdot CH_3$$

und aus Toluol bez. Dibenzyl ebenfalls Phenanthren[2]):

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ | \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\ \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix} + 2\,H_2.$$

Naphtalin läßt sich nach der gleichen Methode in β,β-Binaphtyl (Isobinaphtyl) überführen[3]): $2\,C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_7 - C_{10}H_7 + H_2$.

Auch Pyridin wird durch langsames Hindurchleiten seiner Dämpfe durch rotglühende Glasröhren zu Dipyridyl[4]) kondensiert:

$$2\,C_5H_5N = NC_5H_4 - C_5H_4N + H_2.$$

Leitet man Anilin (oder Diphenylamin) in dampfförmigem Zustand durch glühende Röhren, so erhält man Carbazol[5]):

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \quad\ \rangle NH \\ C_6H_4 \end{matrix} + NH_3 + H_2$$

Bei pyrogener Behandlung aliphatischer Verbindungen finden neben Kondensationen häufig Polymerisationsvorgänge statt, wie etwa die Bildung von Benzol aus Acetylen:

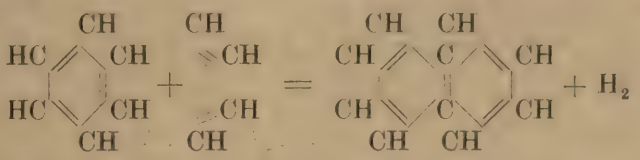
Das Studium der von Berthelot[6]) ausgeführten pyrogenen Reaktionen des Acetylens, die neben Benzol (Polymerisation) auch Naphtalin (Kondensation) ergaben, ist in moderner Form wieder aufgenommen worden[7]). Durch Erhitzen von Acetylen in zwei vertikal gestellten, hintereinander geschalteten elektrischen Röhrenöfen auf 640—800° wurden größere Mengen eines dem Steinkohlenteer ähnlichen Produktes erhalten, aus dem eine große Anzahl Substanzen isoliert werden konnten. Von den Kondensationsprodukten, die durch Wasserstoffabspaltung entstanden waren, seien erwähnt: Phenanthren, Fluoren und Anthracen.

---

[1]) C. Graebe, A. *174*, 177 (1874). [2]) C. Graebe, B. 7, 48 (1874).
[3]) P. Ferko, B. *20*, 662 (1887). [4]) C. F. Roth, B. *19*, 360 (1886).
[5]) C. Graebe und C. Glaser, A. *163*, 343 (1872).
[6]) l. c.
[7]) R. Meyer und Mitarbeiter, B. *46*, 3183 (1913) Apparatur; *51*, 1571 (1918) Übersicht; *53*, 1261 (1920).

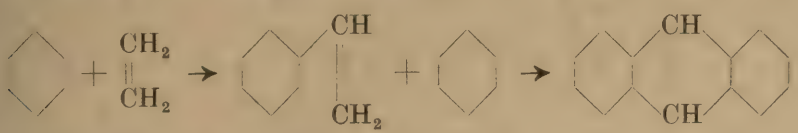
Durch gleiche Behandlung von Gemischen aus Acetylen und Blausäure bzw. Benzoldampf und Ammoniak entstehen stickstoffhaltige Basen[1]): Anilin, Carbazol u. dgl.

Leitet man ein Gemisch von Benzoldampf und Acetylen durch eine glühende Röhre, so entsteht neben anderen Produkten unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff Naphtalin[2]):



Beim Durchleiten eines Gemisches von Benzoldampf und Äthylen durch ein glühendes Eisenrohr von 60 cm Länge und 4 cm Weite erhält man aus 1,5 l Benzol[3]): 80 g unverändertes Benzol, 17 g Styrol $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, 300 g Diphenyl, 10 g Phenanthren und 15 g Anthracen. Wie man aus diesem Beispiel ersieht, führen die pyrogenen Prozesse häufig zu einem wenig einheitlichen Reaktionsgemisch.

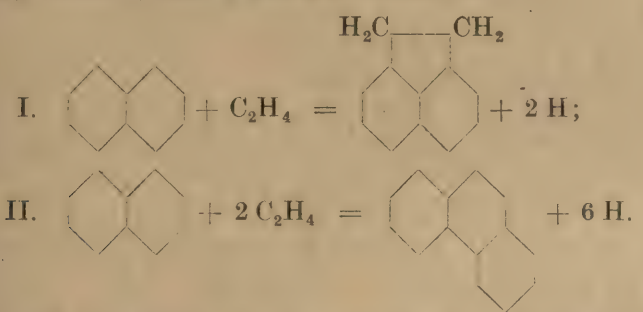
Die Bildung von Anthracen hierbei:



verläuft endotherm nach folgender Gleichung[4]):

$$2\,C_6H_6 + C_2H_2 \rightarrow C_{14}H_{10} + 2\,H_2 - 5{,}2\ \text{Cal.}$$

Aus Naphtalindampf und Äthylen erhält man nach der gleichen Methode Acenaphten (I) und Phenanthren (II)[5]):



Leitet man Äthylen allein durch ein dunkelrot glühendes Glasrohr, so entsteht neben Benzol, Naphtalin, Anthracen und vielen anderen Produkten Divinyl[6]):

$$2\,CH_2 : CH_2 = CH_2 : CH - CH : CH_2 + H_2.$$

b) Eine apparative Fortbildung erhielt die Berthelotsche Methode durch Löb, der für pyrogenetische Synthesen verschiedene auf elektrischem

[1]) R. Meyer und A. Tanzen, B. *46*, 3184, 3198 (1913).
[2]) M. Berthelot, Bl. [2], *7*, 306 (1867). [3]) P. Ferko, B. *20*, 660 (1887).
[4]) J. E. Zanetti und M. Kandell, J. of J. (I). *13*, 208 (1921); C. *1921*, III. 473.
[5]) P. Ferko, B. *20*, 663 (1887).
[6]) S. M. Norton und A. A. Noyes, B. *20*, R. 200 (1887).

Wege zum Glühen gebrachte Leiter erster Klasse verwandte und eine praktische Apparatur für derartige Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Drucken entwickelt hat[1]). Die Ausgangskörper werden einfach am Rückflußkühler gekocht und in die Dämpfe der elektrisch erhitzte Glühkörper gehängt (Abb. 13).

Der Rundkolben A von etwa ¾ l Inhalt ist durch den dreifach durchbohrten Korkpfropfen B verschlossen. Die zwei seitlichen Durchbohrungen dienen der Stromzuführung. Zu dem Zwecke werden in 7 cm langen Glasröhrchen C kurze, starke, zu Haken gebogene Platindrähte eingeschmolzen und so in die Durchbohrungen eingesetzt, daß die Glasröhrchen mindestens 4 cm (damit der Korken nicht anbrennt), in das Innere des Kolbens hineinragen. An die Platinhaken wird der Glühdraht D durch Einhängen oder Umwickeln befestigt. Quecksilber vermittelt die Stromzufuhr. Die mittlere Durchbohrung nimmt einen Schlangenkühler G auf.

Will man auch die etwa entwickelten Gase nach Menge und Art untersuchen, so verbindet man das obere Kühlerende mit Waschflaschen, die zu einem Gasrezipienten führen (einer mit destilliertem Wasser gefüllten Flasche von 4 l Inhalt, die mit einer zweiten, ebenso großen kommuniziert). Es wurden Eisen-, Nickel-, Platin- und

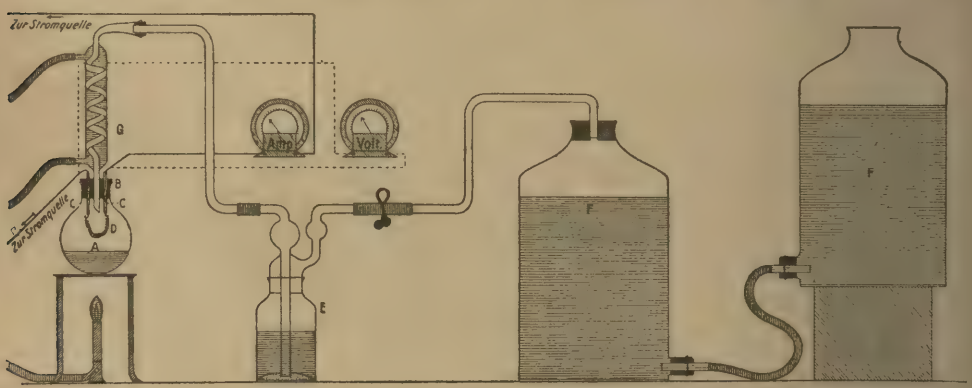


Abb. 13.
Apparat zur Ausführung pyrogener Reaktionen nach W. Löb; erste Form.

Platiniridiumdrähte benutzt. Die Art des Materials, aus dem der glühende Draht besteht, ist für die Versuchsergebnisse ziemlich belanglos, da sich seine Oberfläche sofort mit einer ganz dünnen, festanhaftenden Kohlenstoffschicht bedeckt.

Mit dieser Apparatur läßt sich ebenfalls Benzol in Diphenyl, ferner Anilin in Diphenylamin und Carbazol überführen.

Zur bequemen Darstellung von Diphenyl[2]) eignet sich als Heizkörper auch ein einer gewöhnlichen Glühlampe entnommener Kohlefaden[3]), den man unter Hinzufügung eines äußeren Widerstandes in die Lichtleitung einschaltet, nachdem die Luft in der Apparatur durch längeres Sieden des Benzols vollständig verdrängt ist. Steigt die Temperatur des Kohlefadens zu hoch, so verdickt er sich infolge Kohlenstoffabscheidung aus den Benzoldämpfen, wodurch sich sein Querschnitt vergrößert und damit seine Tem-

[1]) W. Löb, Z. El. Ch. *7*, 903 (1901); *8*, 777 (1902); B. *34*, 917 (1901).
[2]) W. Löb, Z. El. Ch. *8*, 777 (1902).
[3]) Die den Kontakt vermittelnden Metall-(Nickel-)Enden der Glühfäden müssen so verlängert werden, daß sie in die Platinöfen, welche der Stromzuführung dienen, eingehängt werden können, was bei der großen Elastizität der Fäden keine Schwierigkeiten macht.

peratur sinkt. Es tritt mithin eine selbstätige Regulierung auf die richtige Zersetzungstemperatur ein, bei der gerade keine Verkohlung des Benzols stattfindet. Die Erhitzung des Siedekolbens geschieht auf dem Wasserbade.

Die Apparatur hat Löb[1]) später noch praktischer ausgestattet (Abb. 14).

Der Zersetzungskolben von etwa ¾ l Inhalt trägt, seitlich eingeschliffen, einen Innenkühler, der an seinem oberen Ende mit einem kleinen trichterförmigen Aufsatz zur Ableitung der etwa entweichenden Gase in die Rezipienten versehen werden kann. Der Kolbenhals ist durch einen großen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, an den zwei etwa 10 cm lange, bis in die Rundung des Kolbens hinabreichende Glasröhrchen mit eingeschmolzenen starken Platindrahthaken angeblasen sind. Quecksilber in den Röhrchen vermittelt die Stromzufuhr. Der ca. 15 cm lange, spiralförmig gewundene Glühdraht besteht aus Platin und wird je nach der angewandten Stromstärke von verschiedener Dicke gewählt; beim Arbeiten mit 110 V. Wechselstrom (mit einem Vorschaltwiderstand von ca. 20 Ω) benutzt man einen Drahtdurchmesser von etwa 0,25 mm, beim Arbeiten mit Akkumulatorenstrom (4—5 A.) einen solchen von 0,05 mm. Der Glühdraht erreicht so Temperaturen von 700—850°.

Löb wandte die Apparatur hauptsächlich auf chlorhaltige organische Verbindungen an, die sich gewöhnlich unter Salzsäureabspaltung kondensierten.

c) Mit einer ähnlichen Apparatur haben Meyer und Hofmann zahlreiche Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe ausgeführt, und zwar unter solchen Versuchsbedingungen, daß eine Verschleierung oder Komplikation des Vorganges nach Möglichkeit ausgeschlossen war, mithin die primären Produkte der Reaktion gefaßt wurden[2]).

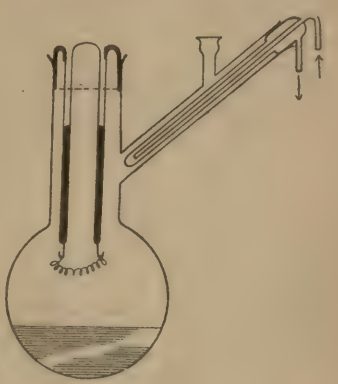


Abb. 14.
Apparat zur Ausführung pyrogener Reaktionen nach W. Löb; zweite Form.

Der Apparat zum Überhitzen der Dämpfe besteht aus einem Kjeldahlkolben von ca. 35 cm³ Inhalt, 30 mm Halsweite und 33—100 cm Halslänge. Auf den Hals wird ein Kühler gezogen und durch einen aufgesetzten, mit Chromgelatine gedichteten Kork noch ein Steigrohr geführt. Bis in die Mitte des Kolbenbauches sind durch den Hals von oben her zwei Kupferdrähte (d = 1,7 mm) eingeführt, deren einer mit einer Glasröhre überzogen und durch Eisendrahtschlingen an den anderen befestigt wird. Die Drähte sind an ihrem unteren Ende auseinandergebogen, hakig gekrümmt und tragen einen zur Spirale gewundenen Platindraht von 0,2—0,3 mm Durchmesser und 25 cm Länge. Die oberen Enden der Kupferdrähte werden durch Klemmschrauben mit dem Stromkreis verbunden.

Man arbeitet mit Wechselstrom von 110—120 V. unter Anwendung von Vorschaltwiderständen und wählt die Temperatur (meist 700—800°) nach Maßgabe eines Vorversuchs so, daß eben die Zersetzung statthat, sekundäre Zerfallsreaktionen aber noch tunlichst vermieden werden.

Als Heizquelle für die Dampferzeugung dient ein Bad aus Woodscher Legierung oder Blei, in manchen Fällen auch die direkte Flamme.

Bei dieser Arbeitsweise gelingt es in vielen Fällen leicht, einheitliche Reaktionsprodukte in guter Ausbeute zu gewinnen.

Als niedrigste Temperatur für die Bildung von Diphenyl aus Benzol wurde 650° festgestellt. Die sonst leicht eintretende Bildung von Diphenyl-

[1]) W. Löb, Z. El. Ch. *10*, 504 (1904). — M. Joist und W. Löb, Z. El. Ch. *11*, 938 (1905).

[2]) H. Meyer und A. H. Hofmann, M. *37*, 681 (1916); *38*, 141 u. 343 (1917).

benzolen infolge von Nebenreaktionen läßt sich mit der geschilderten Apparatur leicht vermeiden.

Bei der Pyrokondensation der Benzolhomologen verketten sich in der Hauptsache die Seitenketten unter Abspaltung von Wasserstoff, und zwar bildet sich bei *dunkler Rotglut* im wesentlichen Dibenzyl und seine Derivate (I), bei *heller Rotglut* Stilben und seine Abkömmlinge (II), z. B.[1]):

I. $2\,C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2 - CH_2\cdot C_6H_5 + H_2$;

II. $2\,C_6H_5\cdot CH_2 - CH_2\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5\cdot CH_3$.

Bei der zweiten Reaktion entweicht der Wasserstoff nicht ausschließlich als solcher, sondern reduziert einen Teil des Dibenzyls rückwärts zu Toluol. Bei gesteigerter Reaktionstemperatur wird außerdem das p-ständige Wasserstoffatom des Kerns in Mitleidenschaft gezogen (III), z. B.:

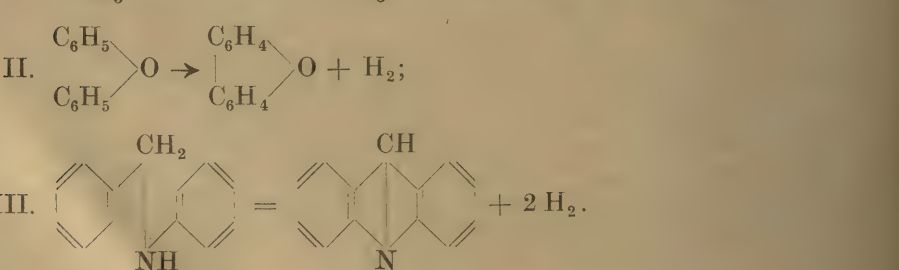
III. $2\,C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow \underset{\text{p-Methyl-diphenylmethan.}}{C_6H_5\cdot CH_2{-}C_6H_4\cdot CH_3}$ und $\underset{\text{p-Ditolyl.}}{CH_3\cdot C_6H_4 - C_6H_4\cdot CH_3}$.

Unterwirft man Dibenzyl der Pyrokondensation, so bildet sich Anthracen:

Besonders glatt verlaufen die Reaktionen bei p-Xylol, das bei heller *Rotglut* des Heizdrahtes in p-Xylyl (I), bei *Gelbglut* in p-Dimethylstilben (II) übergeht:

I. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2 - CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; II. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH = CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

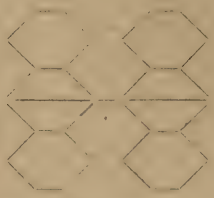
Ebenfalls mit guter Ausbeute läßt sich auf dieselbe Weise Dimesityl (3,5, 3′,5′-Tetramethyl-dibenzyl) aus Mesitylen (I), Diphenylen-oxyd aus Diphenyl-äther (II), Acridin aus Benzyl-anilin (III) erhalten:



Auch vielkernige Systeme lassen sich nach dem Verfahren aufbauen, z. B. 4,4′-Diphenyl-biphenyl aus Diphenyl (I), β, β-Dinaphtyl (bei *dunkler Rotglut)*, α, α-Dinaphtyl (bei *heller rotgelber Glut*) aus Naphtalin (II), Dianthryl (in Mesostellung verknüpft) aus Anthracen (III):

[1]) H. Meyer und A. H. Hofmann, M. *37*, 681 (1916).

I. ; II.

III. 

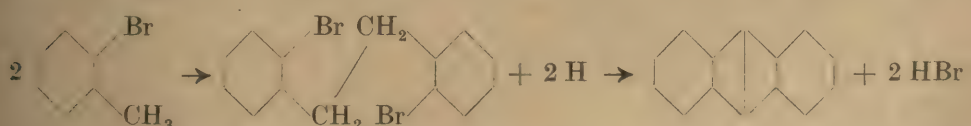
Unterwirft man aromatische Halogenverbindungen der Überhitzung, so zeigt es sich, daß Chlor und Brom den Benzolkern widerstandsfähiger machen. Man muß, um Reaktion zu erzwingen, viel länger und höher erhitzen wie beim Stammkörper selbst. In allen Fällen wird sowohl Wasserstoff wie Halogen abgespalten; Jod am leichtesten, Fluor am schwersten. Jod wird zum größten Teil, Brom und Chlor spurenweise in elementarer Form, sonst als Halogenwasserstoff erhalten. An Stelle des Halogens tritt Wasserstoff in den aromatischen Kern; Verkettung der Reste an der Stelle der abgespaltenen Halogensubstituenten findet im allgemeinen niemals statt[1]).

Bei den Monohalogen-benzolen besteht die Hauptreaktion in der Bildung von p-substituierten Diphenylen, z. B. bildet sich aus Chlorbenzol (neben geringen Mengen Chlor-diphenylen) p-Dichlor-diphenyl (I), aus m-Fluor-toluol m-Fluor-dibenzyl (II):

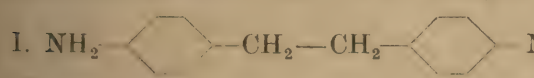
I. $Cl \cdot C_6H_4 — C_6H_4 \cdot Cl$; II. $Fl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 — CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Fl$.

Ist die p-Stellung ebenfalls durch Halogen besetzt, so tritt Ortho-Kondensation ein (z. B. Bildung von 1,1, 3,3-Tetrachlor-diphenyl aus p-Dichlor-benzol), oder das eine Halogenatom wird abgespalten und man erhält aus dem Monosubstitutionsprodukt die aus diesem auch direkt entstehenden Derivate.

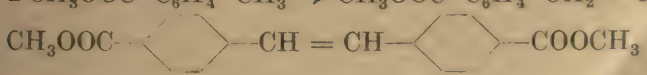
o-Brom-toluol liefert beim Überhitzen seiner Dämpfe in äußerst glatter Reaktion Anthracen:



Ferner bildet sich bei der Pyrokondensation aus p-Toluidin p-Diamino-dibenzyl (I), aus p-Toluylsäure-methylester vollkommen glatt Dibenzyl-p-dicarbonsäure-dimethylester, der bei stärkerer Erhitzung in das entsprechende Stilbenderivat übergeht (II)[2]):

I. 

II. $2\,CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 — CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3 \rightarrow$



[1]) H. Meyer und A. H. Hofmann, M. *38*, 141 (1917).
[2]) H. Meyer und A. H. Hofmann, M. *38*, 343 (1917).

2. Kondensation unter Wasserstoffabspaltung durch Überhitzen fester Stoffe („trockene Destillation").

a) Das Prototyp der hierher gehörenden Pyrokondensationen ist die trockene Destillation der Steinkohle und anderer fossiler Brennstoffe, die durch bloßes Erhitzen über ihre Stabilitätsgrenze hinaus eine chemische Aufschließung von größter technischer Wichtigkeit erfahren. Die thermische Zersetzung wirkt teils destruktiv, indem u. a. aus den Wachsen und Harzen die mannigfachsten Abbaustufen, z. B. Kohlenwasserstoffe, entstehen, teils aufbauend, indem u. a. die Phenole des Urteers teilweise zum Aufbau von Naphtalin, Anthracen u. dgl. verwandt werden[1]).

Überträgt man die technische Methode der Kokerei unter Anwendung einheitlicher Ausgangsmaterialien auf das Laboratorium, so gelangt man in manchen Fällen zu Ergebnissen, die auch präparativ Bedeutung haben können. Erhitzt man z. B. Phenol-natrium im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom am absteigenden Kühler im Metallbade, erst auf 150—200°, dann zur Vertreibung der letzten Wasserreste auf 400° und schließlich auf 485—490°, so erhält man unter Entwicklung eines Gases, das zu ca. 90% aus Wasserstoff besteht, ein Destillat, das neben Diphenyl und Diphenyloxyd hauptsächlich Benzol enthält. In der Schmelze finden sich von den sechs theoretisch möglichen Dioxy-diphenylen ($OH \cdot C_6H_4 — C_6H_4 \cdot OH$) vier verschiedene Formen vor, und daneben lassen sich geringe Mengen o-Oxydiphenyl ($OH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$) isolieren[2]).

b) Ameisensaure Salze gehen beim schnellen Erhitzen in oxalsaure Salze über (Auto-Selbstkondensation)[3]); daneben entsteht etwas Carbonat:

$$2\,H \cdot COOK = \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + H_2.$$

Nach Patenten der Elektrochemischen Werke, G. m. b. H., Bitterfeld[4]), wird dieser Prozeß bei niederer Temperatur (280°) und im luftverdünnten Raume ausgeführt, wobei der entwickelte und abgesaugte Wasserstoff gleichzeitig als Wärmequelle ausgenutzt wird.

Es wird auch der Zusatz von *Borsäure oder deren Alkalisalzen* in einer Menge von etwa 5% empfohlen. Die Ausbeute beträgt dann 88%[5]).

Nach einem neueren Patent[6]) soll aber weder der Zusatz von Chemikalien, noch das Arbeiten im Vakuum, vielmehr genaue Temperatureinhaltung (wie oft bei pyrogenen Reaktionen) für den Erfolg maßgebend sein. Als günstigste Temperatur wird 385—400° angegeben.

II. Pyrokondensation unter Wasserstoffabspaltung bei Gegenwart von Zusatzstoffen.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß durch Zusatz gewisser Kontaktsubstanzen zum Reaktionsgemisch einerseits die oft schlechten Aus-

[1]) Vgl. Franz Fischer und H. Schrader, Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Berlin (Jul. Springer) *1921*, S. 76.

[2]) F. Hofmann und M. Heyn, Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Berlin (Jul. Springer) *1921*, S. 132. [3]) V. Merz und W. Weith, B. *15*, 1508 (1882).

[4]) Franz. Pat. 381245; vgl. Ch. Z. *32*, Rep. 32 (1908) und D. R. P. 204795; vgl. Ch. Z. *33*, Rep. 23 (1909); s. a. Ch. Z. *34*, R. 482, 596 (1910).

[5]) D. R. P. 229853; C. *1911*, I, 275. [6]) D. R. P. 269833; C. *1914*, I, 715.

beuten der pyrogenen Synthesen wesentlich verbessert werden können, andererseits weit niedrigere Temperaturen ausreichen.

a) Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Methan bei ca. 200° über eine geeignete Kontaktmasse, so erhält man Propylen in guter Ausbeute (70%). Der primäre Vorgang dieser Addition dürfte eine Kondensation sein, der eine Reduktion des Kondensationsproduktes durch den abgespaltenen Wasserstoff folgt (vgl. einen ähnlichen Vorgang oben, S. 594 u. 598)

$$CH \equiv CH + CH_4 \rightarrow \underset{\text{Allylen}}{CH \equiv C \cdot CH_3} \quad (+ H_2) \rightarrow \underset{\text{Propylen}}{CH_2 = CH \cdot CH_3}$$

Günstig wirken hierbei einige *Gemische von* unedlen Metallen, wie *Eisen*, *Kupfer*, *Nickel*, *Silber* oder *Aluminium*, *mit* Edelmetallen, wie *Platin*, *Iridium* und *Palladium*[1]), ferner *Kieselsäure* und *Titansäure*[2]). Die Reaktion ist auch auf die Darstellung von Erythren, Isopren und deren Homologen übertragbar[2]).

b) Bei vielen pyrogenen Prozessen wird auch *Aluminiumchlorid* zur Beschleunigung der Wasserstoffabspaltung benutzt[3]); das Salz wirkt ähnlich wie *Bleioxyd*, aber bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Die einfachsten Beispiele, die Umwandlung des Benzols durch Erhitzen mit *Aluminiumchlorid* auf 180—200° im Biphenyl, des Naphtalins (schon unter 100°) in 2,2′-Binaphtyl verlaufen allerdings wenig glatt und haben sich nicht verallgemeinern lassen, da sich bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht mehrere Kondensationen nebeneinander abspielen oder hintereinander schieben[4]).

Die durch diese Nebenreaktionen bedingten Schwierigkeiten treten nicht ein, wenn die Geschwindigkeiten der einzelnen möglichen Reaktionsweisen stark verschieden sind. Dies trifft in folgenden Fällen zu, in welchen die Kondensation stets unterhalb 150° C, bisweilen schon bei Zimmertemperatur, verläuft:

1. Wenn ein Wasserstoffatom des Kerns besonders locker gebunden ist, wie z. B. im Naphtol-methyläther.

Dieser wird in Nitrobenzollösung durch *Aluminiumchlorid* schon bei Zimmertemperatur und in wenigen Stunden in Binaphtoläther verwandelt[5]):

$$2\,CH_3O \cdot C_{10}H_7 \rightarrow CH_3O \cdot C_{10}H_6 - C_{10}H_6 \cdot OCH_3 + H_2.$$

2. Wenn eines oder ein Teil der sonst reaktionsfähigen Wasserstoffatome durch Substituenten, die gegen *Aluminiumchlorid* widerstandsfähig sind, ersetzt ist. 4,4′-Dicyan-1,1′-binaphtyl kann sich nicht wie Naphtalin bzw. Binaphtyl, zu einem Tetranaphtyl, sondern nur zu Dicyan-perylen kondensieren[6]):

---

[1]) A. Heinemann, Franz. Pat. 458397 (1913); Ch. Z. *38*, R. 130 (1914). — Vgl. auch: H. Moissan und Ch. Mouren, C. r. *122*, 1240; B. *29*, R. 540 (1896).

[2]) Chem. Fabrik in Buckau-Magdeburg, D. R. P. ang. 21963 u. 22647; Frdl. *11*, 829 u. *12*, 19; C. *1921*, IV, 191.

[3]) R. Scholl und J. Mansfeld, B. *43*, 1737 (1910). — R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, B. *43*, 2202 (1910). — R. Scholl, Ch. Z. *38*, 418 (1914).

[4]) Vgl. z. B.: A. Homer, Soc. *91*, 1103 (1907); C. *1907*, II, 600.

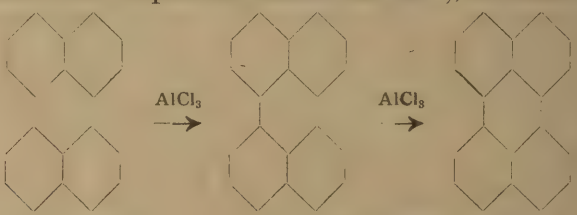
[5]) R. Scholl, Ch. Z. *38*, 418 (1914).

[6]) R. Scholl, loc. cit.

3. Wenn durch allgemeine reaktionserschwerende Gruppen, wie Cyan, Hydroxyl und namentlich Ketoncarbonyl, die weitere Kondensation der primären Kondensationsprodukte gehemmt wird. Beispiele sind die Bildung von Oxyperylen aus Binaphtylenoxyd, von Phenanthrenchinon aus Benzil (innere Kondensation) u. dgl.[1]):

Auch heterocyclische und vielkernige Verbindungen reagieren nach Schema 3. Über die Bildung von Fünfringen nach der besprochenen Methode ist bisher nur wenig bekannt. Diphenylmethan gibt mit *Aluminiumchlorid* nicht Fluoren, sondern wird schon bei 50° glatt in Benzol und Anthracen gespalten[1]).

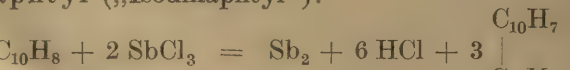
Die Kondensationsmethode ist besonders zum Aufbau hochgegliederter Ringsysteme geeignet[2]). Die Arbeitsweise möge das folgende Beispiel: Bildung von Perylen aus Dinaphtyl, das seinerseits nach dem gleichen Verfahren aus Naphtalin darstellbar ist[3]), erläutern[4]):



Darstellung von Perylen. — 10 g α,α-Dinaphtyl und 40 g wasserfreies *Aluminiumchlorid* verreibt man innig miteinander, erhitzt in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben 1 Std. auf 140°, zersetzt dann vorsichtig mit Wasser und kocht mehrmals mit verdünnter Salzsäure auf. Nach dem Trocknen bei 110° sublimiert man den Rückstand aus einem Schiffchen, das sich in einem mittels Lufttrockenkasten geheizten Verbrennungsrohre befindet, im Kohlendioxydstrom, wobei das Perylen bei etwa 350—400° in glänzenden gelben Blättern übergeht. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, dann aus Eisessig: 1,5 g.

c) Ferner hat sich der Zusatz von *Antimontrichlorid* und *Zinntetrachlorid*, also von leicht reduzierbaren Metallchloriden, bei pyrogenen Reaktionen als günstig erwiesen.

Eine Mischung von Naphtalin- und Antimontrichloriddampf[5]), welche durch ein glühendes und mit Bimssteinstückchen gefülltes Rohr streicht, entwickelt reichliche Mengen Salzsäure, und es bildet sich in sehr guter Ausbeute β,β-Dinaphtyl („Isodinaphtyl"):



[1]) R. Scholl, Ch. Z. *38*, 418 (1914).
[2]) Vgl. z. B.: R. Scholl und J. Mansfeld, B. *43*, 1737 (1910).
[3]) A. Homer, Soc. *91*, 1103 (07); C. *1907*, II, 600.
[4]) R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, B. *43*, 2204 (1910).
[5]) W. Smith, B. *9*, 467 (1876); *10*, 1272 u. 1603 (1877). — Vgl. auch P. Ferko, B. *20*, 662 (1887).

Zinntetrachlorid wirkte in diesem Falle noch lebhafter auf Naphtalin ein, doch bildeten sich neben Dinaphtyl auch stets gechlorte Produkte.

Auch die Diphenyldarstellung aus Benzol zeitigt namentlich bei Anwendung von *Zinntetrachlorid* bessere Ausbeuten als ohne Kondensationsmittel[1]).

III. Kondensation unter Wasserstoffabspaltung durch Oxydationsmittel.

Die Methode, zwei organische Verbindungen durch direkte Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung in der Weise zu kuppeln, daß aus jeder der beiden Verbindungen je ein direkt an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom fortoxydiert wird, läßt sich häufig anwenden und hat in Wissenschaft und Technik die wichtigsten Synthesen ermöglicht (vgl. auch Stoermer, 2. Bd., S. 87ff.).

Die Einteilung des ausgedehnten hierüber vorliegenden Materials erfolgte nach den angewendeten Oxydationsmitteln, von denen aber nur einige wichtigere Beispiele angeführt werden können. Es kommen für die in Rede stehenden Operationen meistens nur mildere Oxydationsmittel in Frage; denn im allgemeinen ist die Wirkung von starken Oxydationsmitteln auf organische Verbindungen weit eher eine destruktive als eine synthetische: Bei fast allen Oxydationsreaktionen, denen organische Substanzen unterworfen werden, treten — wenigstens als Nebenprodukte — Kohlenoxyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd auf, wie ja auch alle organischen Stoffe bei der Verbrennung an der Luft oder beim Erhitzen mit Kupferoxyd quantitativ zu den Endprodukten: Kohlendioxyd und Wasser, abgebaut werden können.

1. Der Luftsauerstoff als Kondensationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 185.)

Um den Sauerstoff der Luft zu Kondensationen zu verwenden, bedient man sich gewöhnlich der Alkalischmelze. Man erhitzt die Substanz, innig mit gepulvertem *Ätz-kali* oder *-natrium* vermischt, auf höhere Temperaturen, indem man für möglichst große Oberflächen sorgt.

Seltener genügt die Erwärmung der zu kondensierenden Substanz mit einer konzentrierten *wäßrigen* oder *alkoholischen Alkalilösung*.

In einigen Fällen führt bloßes Schütteln der alkalischen Lösung mit Luft zum gewünschten Ziele.

Besonders die Indigochemie ist reich an Reaktionen, die hierher gehören. Die Darstellung von künstlichem Indigo nach dem Heumannschen Verfahren durch Behandlung von Phenyl-glycokoll oder dessen Orthocarbonsäure mit schmelzendem Alkali beruht z. B. auf der Kondensation des zunächst gebildeten Indoxyls[2]) (I) bezw. der zunächst gebildeten Indoxylsäure[3]) durch die Wirkung des Sauerstoffs der Luft (II):

---

[1]) W. Smith, B. *9*, 467 (1876); *10*, 1272 u. 1603 (1877). — Vgl. auch P. Ferko, B. *20*, 662 (1887).

[2]) K. Heumann, B. *23*, 3043 (1890); Baumann und Frd. Tiemann, B. *13*, 415 (1880); Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, D. R. P. 54626 (vgl. H. Winther, II, 507).

[3]) K. Heumann, B. *23*, 3431 (1890).

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH = C_6H_4\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}CH_2 + H_2O;$$

$$\text{II. } 2\,C_6H_4\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}CH_2 + 2\,O = C_6H_4\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}C:C\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Rascher vollzieht sich die Indigoblaubildung allerdings bei Anwendung kräftigerer Oxydationsmittel, z. B. von *Eisenchlorid* und Salzsäure.

Neuerdings wurden zur Erhöhung der Ausbeute bei der Phenylglycinschmelze verschiedene Kondensationsmittel vorgeschlagen, nämlich *Anilinnatrium*[1]), *Formamid*[2]), *Dinatrium-cyanamid*[3]), *Alkalialkoholat*[4]), *Alkaliamid*[5]), *Ätzalkalien* mit *Zusatz von metallischem Natrium*[6]) oder *gebranntem Kalk*[7]) (als wasserbindende Mittel) u. a.

Ebenso geht Bromindoxyl beim Schütteln mit Luft in alkalischer Lösung in Dibrom-indigo über[8]):

$$2\,Br \cdot C_6H_3\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}CH_2 + 2\,O = Br \cdot C_6H_3\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}C:C\begin{cases} CO \\ NH \end{cases}C_6H_3 \cdot Br + 2\,H_2O$$

Auf analoge Weise bildet sich aus Oxy-thionaphten durch Oxydation der Thioindigo[9]):

$$2\,C_6H_4\begin{cases} CO \\ S \end{cases}CH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO \\ S \end{cases}C:C\begin{cases} CO \\ S \end{cases}C_6H_4$$

Hier wirken allerdings schwache Oxydationsmittel wie *Ferricyankalium*, $FeCl_3$ u. a. schneller.

Ebenso entsteht aus Cumaranon der entsprechende indigoartige (rote) Farbstoff:

$$C_6H_4\begin{cases} C(OH) \\ \cdot\,O \end{cases}\!\!\gg CH \rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO \\ O \end{cases}C:C\begin{cases} CO \\ O \end{cases}C_6H_4$$

Darstellung von Dichlor-dinitro-stilben. Erwärmt man 2-Chlor-4-nitrotoluol in alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten *wäßrigen* oder *alkoholischen Kali- oder Natronlösung* auf 25—30°, so entsteht eine tiefpurpurrote Lösung, die durch den Luftsauerstoff (oder NaOCl) oxydiert wird zu cis- und trans-Dichlor-dinitrostilben[10]):

$$2\,NO_2(Cl)\,C_6H_3 \cdot CH_3 \rightarrow NO_2(Cl)\,C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(Cl)\,NO_2$$

---

[1]) H. Belart, Franz. Pat. 369907; vgl. Ch. Z. 1907, R. 110.

[2]) Ges. f. chem. Industrie, Franz. Pat. 375812; vgl. Ch. Z. 1907, R. 451; vgl. auch: D. R. P. 23143; H. Winther, II, 511.

[3]) N. Caro, V. St. Amer. Pat. 860900; vgl. Ch. Z. 1907, R. 468; F. Becker, R. R. P. 31030; H. Winther, II, 517.

[4]) Chem. Fbk. v. Heyden, Radebeul, D. R. R. 138903; vgl. Winther, II, 510.

[5]) Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rößler, Frankfurt a. M., D. R. P. 137955; vgl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation *6*, 567. — Siehe auch: Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D. R. P. 154524; Friedl. *7*, 273.

[6]) Baseler chem. Fabrik in Basel, D. R. P. 36266; vgl. H. Winther, II, 510.

[7]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. 63310; vgl. H. Winther, II, 508.

[8]) A. Baeyer und Fr. Bloem, B. *17*, 969 (1884).

[9]) P. Friedländer, A. *351*, 390 (1907).

[10]) A. G. Green, Fr. Marsden und Fr. Scholefield, P. Ch. S. *20*, 185; C. *1904*, II, 1740.

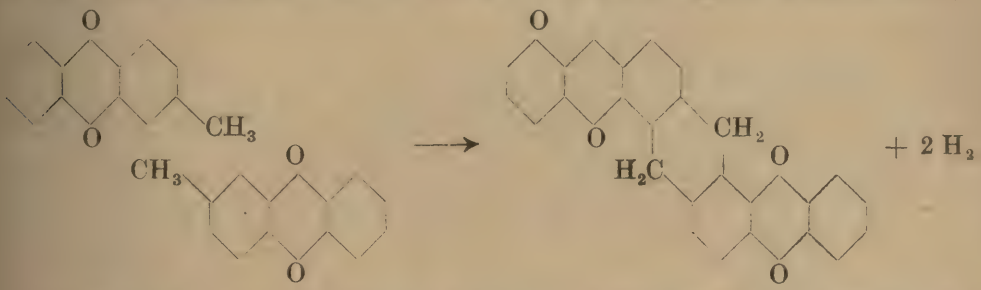
Die Reaktion ist ziemlich allgemein anwendbar, führt aber bei gewissen Substituenten im Toluolkern auch zu Dibenzylderivaten[1]), z. B.:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.$$

Auch Phenole können sich in der Alkalischmelze kondensieren und in Diphenole übergehen. So bildet sich aus Hydrochinon in der *Natron*schmelze neben Oxyhydrochinon Dihydrochinon:

$(OH)_2C_6H_3 — C_6H_3(OH)_2$ und δ-Hexaoxy-diphenyl $(OH)_3C_6H_2 — C_6H_2(OH)_3$[2])

Auf die gleiche Weise werden viele Ringzwillinge aus Antrachinonmolekülen in der Farbstofftechnik kondensiert, z. B. bildet sich auf diese Weise durch Selbstkondensation von β-Methyl-anthrachinon Anthraflavon[3]):



Oft genügt zur Gewinnung derartiger Farbstoffe bloßes Erhitzen der Küpen mit Wasser, *Ammoniak* oder *Salzen* (unter Druck).

2. Oxyde und Superoxyde als Kondensationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 177).

a) Die erste synthetische Darstellung von Chinolin gelang durch Überleiten von Allyl-anilin-Dämpfen über *Bleioxyd*, das zur schwachen Rotglut erhitzt ist[4]):

Der Vorgang entspricht der von Baeyer und Caro aufgefundenen Synthese von Indol aus Äthylanilin[5]).

Darstellung von Tetramethyldiamino-diphenyl. Löst man Dimethylanilin in Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade und trägt alsdann in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln *Bleisuperoxyd* ein, so bildet sich Tetramethyl-diaminodiphenyl (Tetramethyl-benzidin). Nach beendeter Reaktion filtriert man, fällt das Filtrat mit Ammoniak und destilliert das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird mittels des Hydrochlorids oder durch Destillation gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert[6]):

$$2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

---

[1]) Dieselben, ebenda *23*, 289; C. *1908*, I, 642.
[2]) L. Barth und J. Schreder, M. *5*, 589 (1884).
[3]) J. Cibulka, Ch. Z. *34*, 758 (1910).
[4]) W. Koenigs, B. *12*, 453 (1879).
[5]) A. Baeyer und H. Caro, B. *10*, 692 (1877).
[6]) W. Michler und S. Pattinson, B. *14*, 2163 (1881).

b) Nach F. Lossen[1]) wirkt ein *Gemisch von gepulvertem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure* (etwa 33% H_2SO_4) beim Erhitzen energisch auf Naphtalin in der Weise ein, daß sich neben Kohlendioxyd und Phtalsäure α,α-Binaphtyl bildet:

$$2\,C_{10}H_8 - H_2 \rightarrow C_{10}H_7 - C_{10}H_7.$$

Die Bildung von Benzoësäure und Phtalsäure (neben Ameisensäure, und anderen Produkten) aus Benzol bei dessen Oxydation mit *Braunstein* und verdünnter Schwefelsäure[2]) dürfte ohne Zweifel so zu erklären sein, daß die zunächst gebildeten Kondensationsprodukte Diphenyl und Naphtalin (vgl. S. 593) oxydativ abgebaut werden.

3. Schwefel als Kondensationsmittel.

Wie Sauerstoff kann auch *Schwefel* oxydierend und somit kondensierend wirken. Es finden sich jedoch nur wenige Angaben hierüber in der Literatur. Offenbar wirkt erschwerend, daß der Schwefel leicht in organische Verbindungen eintritt.

Diphenyl-methan wird durch *Schwefel* zu Tetraphenyl-äthylen kondensiert:[3])

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + 2\,S = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2S$$

Darstellung von Tetraphenyl-äthylen. — Man erhitzt 20 g Diphenylmethan und 8 g Schwefel im Ölbade auf 240—250°. Hat sich die lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung verlangsamt, wird das Gemisch noch 10 Stunden auf 170° gehalten. Der erkaltete, schwarzbraune, krystallinische Kuchen wird zur Reinigung mit Äther verrieben. Ausbeute: 15 g.

Versucht man jedoch z. B. Anilin auf diese Weise zu kondensieren, so erhält man unter C-S-Verknüpfung Thioanilin[4]) („Kondensation im weiteren Sinne"):

$$2\,C_6H_5{\cdot}NH_2 + 2\,S = S\!<\!\begin{matrix}C_6H_4{\cdot}NH_2\\C_6H_4{\cdot}NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

4. Die Halogene als Kondensationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 177ff.)

Durch Einwirkung von *Brom* auf Benzylcyanid bei 160—180° wird Wasserstoff in Form von Bromwasserstoff abgespalten. Man erhält (neben anderen Produkten) Dicyan-stilben[5]):

$$2\,C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CN + 4\,Br = \begin{matrix}C_6H_5{\cdot}C{\cdot}CN\\\|\\C_6H_5{\cdot}C{\cdot}CN\end{matrix} + 4\,HBr.$$

Auch *Chlor und Jod* können gelegentlich in ähnlicher Weise als oxydative Kondensationsmittel Anwendung finden.

---

[1]) F. Lossen, A. *144*, 78 (1867); W. Smith, Soc. *35*, 225 (1879).
[2]) L. Carius, A. *148*, 50 (1868).
[3]) I. H. Ziegler, B. *21*, 779 (1888).
[4]) V. Merz und W. Weith, B. *4*, 384 (1871).
[5]) C. L. Reimer, B. *13*, 742 (1880) u. B. *14*, 1797 (1881).

5. Einige Säuren und Salze als Kondensationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 177ff.)

a) Dem oben (S. 600) erwähnten Übergang von Formiaten in Oxalate analog ist die Oxydation von Ameisensäure zu Oxalsäure mittels *verdünnter Salpetersäure*[1]) (vgl. Tabelle S. 184):

$$(H \cdot COOH)_2 \rightarrow (COOH)_2 + H_2.$$

Dieser Prozeß geht leicht weiter bis zur Bildung von Kohlendioxyd (und Wasser).

[Der umgekehrte Vorgang: Der Übergang von Oxalsäure in Ameisensäure läßt sich bekanntlich nach verschiedenen Methoden unschwer ausführen.]

b) Einige Amine sind mittels *konz. Schwefelsäure* unter Wasserstoffabspaltung kondensiert worden. Erhitzt man z. B. Dimethyl-anilin mit konz. Schwefelsäure, so erhält man Tetramethyl-benzidin[2]).

Der Reaktionsverlauf ist wohl der, daß sich zunächst Dimethylanilinsulfosäure bildet, die unter dem Einfluß der Schwefelsäure weiter mit unangegriffenem Dimethyl-anilin reagiert:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ SO_2 \cdot OH \end{array} + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = H_2O + SO_2 + \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

Analog verhält sich Diäthyl-anilin und Dimethyl-paratoluidin.

Darstellung von Tetramethyl-benzidin. — Man erhitzt Dimethyl-anilin mit dem drei- bis vierfachem Gewicht *konz. Schwefelsäure* im Ölbade auf 180—210°. Es entweicht Wasser und schweflige Säure. Nach 6—8 Stunden wird das überschüssige Dimethyl-anilin abdestilliert. Die zurückbleibenden Flocken können über das salzsaure Salz aus Wasser oder direkt aus Alkohol umkrystallisiert werden.

c) *Chromsäure* und *Chromate* sind gelegentlich ebenfalls als oxydative Kondensationsmittel brauchbar (vgl. Stoermer, 2. Bd., S. 179, Tabelle).

Phenol läßt sich durch Oxydation mit *Kaliumpermanganat* (vgl. Tabelle S. 182) zu p-Biphenol oxydieren:

$$C_6H_5 \cdot OH \rightarrow HO \cdot C_6H_4 — C_6H_4 \cdot OH.$$

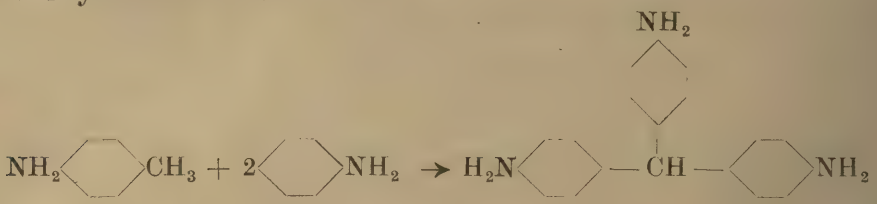
Darstellung von p-Biphenol[3]). Man versetzt ein Gemisch aus 100 g Phenol, 20 g Natriumbicarbonat und 200 ccm Wasser tropfenweise und unter Schütteln mit einem Gemisch von 20 g *Kaliumpermanganat*, das in 500 ccm Wasser und 150 g konzentrierter Schwefelsäure in 1 l Wasser gelöst ist. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, wäscht nach 12 Stunden das ausgeschiedene Öl mit 500 ccm kalten Wassers und kocht es alsdann wiederholt mit je 100 ccm Wasser aus. Aus den heißen Filtraten scheidet sich beim Stehen allmählich Biphenol aus. —

Ebenso entsteht bei der vorsichtigen Oxydation von o-Nitrophenol mit *Kaliumpermanganat*lösung Dinitro-diphenol[4]).

d) *Zinnchlorid und andere Chlormetalle*[5]), *Mercuro- und Mercurinitrat*[6])

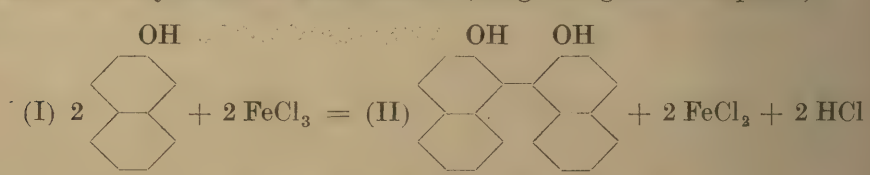
[1]) M. Ballo, B. *17*, 9 (1884).
[2]) W. Michler und S. Pattinson, B. *14*, 2161 (1881).
[3]) A. P. Dianin, *JK*. *23*, 508 (1883); vgl. J. *1883*, 875. — Vgl. auch über ähnliche Oxydationen anderer Phenole: B. *15*, 1194 (1882).
[4]) Hr. Goldstein, B. *7*, 734 (1874).
[5]) Renard und Franc, J. *1860*, 720.
[6]) Gerber-Keller, J. *1860*, 720.

(vgl. Tabelle S. 177ff.) dienen bei der Fuchsindarstellung als kondensierende Oxydationsmittel:



Das so aus p-Toluidin und Anilin zunächst gebildete Paraleukanilin wird durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels fast vollständig in den entsprechenden tertiären Alkohol: Pararosanilin verwandelt[1]). Der Prozeß ist vielfacher Anwendung fähig, und zwar führen die verschiedensten Oxydationsmittel in einem Gemisch von Aminen die Rosanilinbildung herbei. Für Versuche im kleinen eignet sich *Quecksilberchlorid* als oxydierendes Agens; in der Technik werden neben vielen anderen Oxydationsmitteln *Quecksilbernitrat, Arsensäure* und *Nitrobenzol* benutzt. Letzteres bedarf zur Entfaltung seiner Wirksamkeit eines Sauerstoffüberträgers; als solcher dient meist *Eisen* oder *Eisenchlorid*, außerdem begünstigt ein Zusatz von *Chlorzink* die Wasserbindung und damit auch die Oxydation. Das Nitrobenzol geht, während es oxydierend wirkt, unter Stickstoffentwicklung in Benzol über[2]).

e) *Eisenchlorid* leistet als oxydierendes Kondensationsmittel sowohl in wäßriger, wie in ätherischer Lösung auch sonst oft hervorragende Dienste; z. B. entzieht es Phenolen leicht Wasserstoff, so daß sich die aromatischen Kerne miteinander verknüpfen. Das β-Dinaphtol (II) ist zuerst von Dianin[3]) durch Einwirkung von *Eisenchlorid* auf eine wäßrige Lösung von β-Napthol (I) dargestellt worden; Merz und Weith[4]), sowie Walder[5]) zeigten dann daß sich die Oxydation in ätherischer Lösung viel glatter abspielt[6]):



Darstellung von β-Dinaphtol[5]). Käufliches β-Naphtol wird in einem Kolben in viel Äther gelöst. Zur Lösung setzt man auf 100 g β-Naphtol nach und nach 160 g wasserfreies *Eisenchlorid* (Theorie verlangt 113 g). Das Chlorid löst sich mit dunkelgrüner Farbe unter so bedeutender Erwärmung, daß der Äther ins Sieden gerät. Nach beendigtem Eintragen wird das Gemisch am Rückflußkühler 30—40 Stunden lang im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Abdestillieren des Äthers, wobei am Schluß viel Salzsäure entweicht, hinterbleibt eine dunkle Masse; diese wird in Wasser aufgeschlämmt, Bariumcarbonat hinzugefügt, dann in Natronlauge gelöst und filtriert. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Dinaphtol aus, das nach dem Auslaugen mit kochendem Wasser oder Ligroïn aus Benzol umkrystallisiert wird. Ausbeute: 63 g reines β-Dinaphtol = 60% der Theorie.

---

[1]) E. und O. Fischer, B. *13*, 2206 (1880).
[2]) M. Lange, B. *18*, 1918 (1885); vgl. auch S. 368 dieser Abhandlung.
[3]) A. P. Dianin, B. *6*, 1252 (1873).
[4]) V. Merz und W. Weith, B. *14*, 2345, Fußnote (1881).
[5]) H. Walder, B. *15*, 2166 (1882).
[6]) Vgl. aber auch: Ullmann, Organisch-chemisches Praktikum (1908), S. 215.

Vanillin verwandelt sich in ähnlicher Weise durch *Eisenchlorid* in Dehydro-divanillin[1]):

$$(OH)_4 \cdot (CH_3O)_3 \cdot (CHO)_1 \cdot C_6H_2 — C_6H_2 \cdot (CHO)_1 \cdot (OCH_3)_3 \cdot (OH)_4$$

und Thymol in Dithymol[2]):

$$(C_3H_7)_6 \cdot (CH_3)_3 \cdot (OH)_1 \cdot C_6H_2 — C_6H_2 \cdot (OH)_1 \cdot (CH_3)_3 \cdot (C_3H_7)_6.$$

Auch der schon S. 95 erwähnte Übergang von Dimethyl-pyrogalloläther in Cedriret (Cörulignon) ist eine analoge Kondensation und gelingt ebenfalls mit *Eisenchlorid*; jedoch wirken *Kaliumdichromat* und Essigsäure, *Chlor*, *Ferricyankalium*, *Salpetersäure*[3]) und andere Oxydationsmittel in gleicher Richtung.

Kapitel 5.

Kondensation unter Abspaltung von Sauerstoff.

(Vgl. auch Stoermer, 2. Bd., S. 226ff.)

Die Abspaltung von Sauerstoff erfolgt stets unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln, die aber häufig das entstandene Kondensationsprodukt gleich weiter reduzieren. Einige Beispiele werden dies klarlegen.

1. Zink und Salzsäure als Kondensationsmittel.

(Vgl. auch 2. Bd., S. 211, 226ff., 384.)

Erhitzt man eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung von Benzophenon mit *Zink* und *Salzsäure* und erhält sie längere Zeit im Sieden, so verknüpfen sich je zwei Moleküle des Ketons unter Abspaltung eines Atoms Sauerstoff miteinander[4]); man erhält stets zwei isomere Verbindungen:

I. $2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \xrightarrow{-O} (C_6H_5)_2C(O)C(C_6H_5)_2$

α-Benzpinakolin

II. $2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \xrightarrow{-O} (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$

β-Benzpinakolin

Das α-Produkt lagert sich bei längerer Dauer des Prozesses und bei Anwendung starker Lösungen in das stabilere β-Produkt um. Um **α-Pinakoline** darzustellen, muß man die Lösung des Ketons in sehr viel Alkohol (z. B. eine 5%ige Lösung von Benzophenon in 96%igem Alkohol) zu einem heftig Wasserstoff entwickelnden Gemenge von *Zinkschnitzeln* und *heißer konzentrierter Salzsäure* gießen, 1—2 Stunden am Rückflußkühler kochen, durch Nachfügen von Säure die Wasserstoffentwicklung lebhaft unterhalten und dann siedend heiß abgießen: Beim Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse ab, die hauptsächlich aus α-Pinakolin besteht[5]). Will

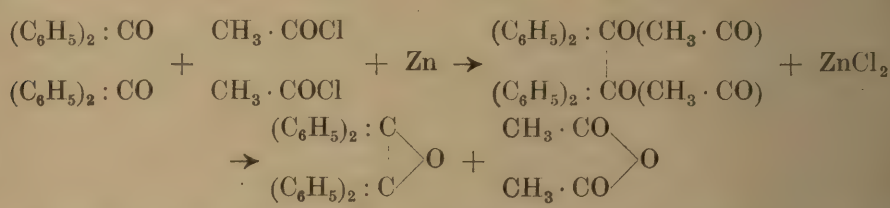
[1]) Frd. Tiemann, B. *18*, 3493 (1885).
[2]) A. P. Dianin, *Ж*. *14*, 135; B. *15*, 1194 (1882).
[3]) A. W. Hofmann, B. *11*, 336 (1878); vgl. auch C. Liebermann, A. *169*, 231 (1873); C. Liebermann und J. Flatau, B. *30*, 234 (1897) und B. Nietzki und R. Bernard, B. *31*, 1334 (1898).
[4]) W. Thörner und Th. Zincke, B. *11*, 65 (1878).
[5]) W. Thörner und Th. Zincke, B. *11*, 68 (1878).

man dagegen **β-Pinakoline** gewinnen, so löst man das Keton in so wenig Alkohol, daß beim Kochen eben eine klare Lösung entsteht, und kocht mehrere Tage hindurch bei ganz schwacher Wasserstoffentwicklung.

Zwischenprodukt bei der Pinakolinbildung aus Ketonen durch Reduktion sind wahrscheinlich die **Pinakone**[1]) (I), die bei der Darstellung von Pinakolinen meistens ebenfalls entstehen und leicht durch wasserentziehende Mittel[2]) in diese übergehen, und zwar zunächst in das α-Produkt (II), das sich sodann in das β-Isomere (III) umlagert:

Die Pinakolinbildung ist ziemlich allgemeiner Anwendung fähig. Acetophenon[3]), Tolylphenylketon[4]) gehen z. B. ebenfalls durch *Zink* und *Salzsäure* zunächst in Pinakone und dann in Pinakoline über.

An Stelle von Salzsäure verwendet man auch mit gutem Erfolge *Acetylchlorid*[5]). Es bildet sich wahrscheinlich intermediär das unbeständige Benzpinakon-biacetat, das sogleich in α-Benzpinakolin und Essigsäure-anhydrid zerfällt:



Im Überschuß vorhandenes Acetylchlorid verwandelt hierauf das α-Benzpinakolin in β-Benzpinakolin.

Darstellung von β-Benzpinakolin. In eine mit *Zinkstaub* versetzte ätherische Lösung von Benzophenon wird das Vierfache der theoretischen Menge *Acetylchlorid* eingetragen; der Äther gerät in heftiges Sieden und scheidet nach wenigen Minuten einen weißen krystallinischen Körper ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Masse mit kochendem Chloroform oder Benzol extrahiert; durch Verdampfen oder auf Zusatz von Petroläther scheidet sich das β-Benzpinakolin in weißen Nädelchen ab, die aus heißem Chloroform umkrystallisiert werden. Ausbeute: quantitativ.

Läßt man nur die theoretische Menge Acetylchlorid (4,5 g auf 10 g Benzophenon) einwirken, so erhält man auf analoge Weise **α-Benzpinakolin.**

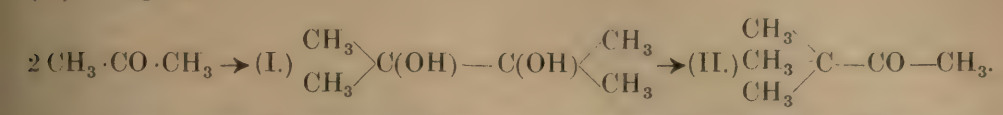
Um Pinakone in Pinakoline zu verwandeln, erhitzt man das betreffende Pinakon mit *Salzsäure* oder verdünnter *Schwefelsäure* auf 200° oder löst es in kochendem Eisessig, setzt tropfenweise rauchende Salzsäure hinzu, fällt mit Wasser und filtriert nach einstündigem Stehenlassen ab[6]).

Die Darstellung des einfachsten Pinakolins geschieht über das Pinakon (Tetramethyl-äthylen-glycol) (I), das man nach verschiedenen Reduktionsmethoden[7]) aus Aceton erhält, und das beim Kochen mit ver-

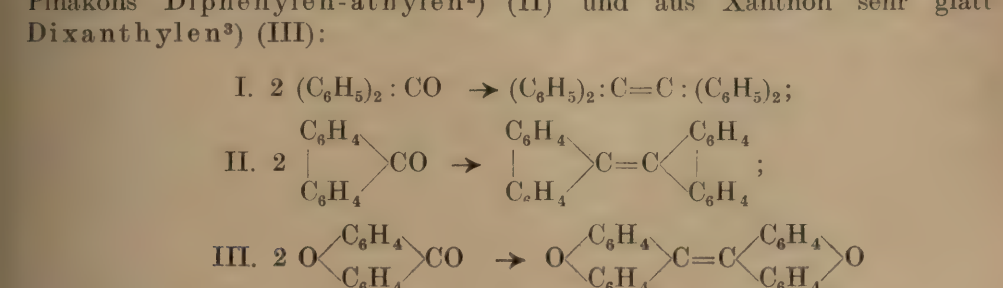
---

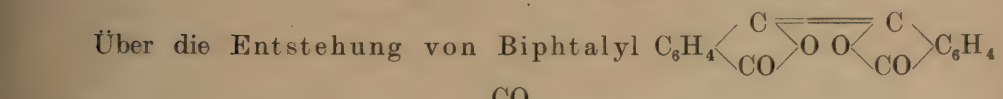
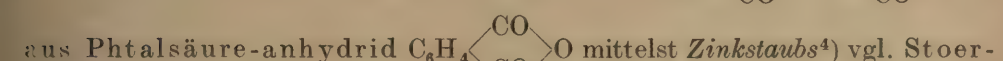
[1]) A. F. Holleman, R. *25*, 206 (1906); vgl. C. 1906, II, 748.
[2]) W. Thörner und Th. Zincke, B. *10*, 1473 (1877).
[3]) W. Thörner und Th. Zincke, B. *11*, 1988 (1878).
[4]) W. Thörner, A. *189*, 108 (1877); vgl. B. *10*, 1476 (1877).
[5]) C. Paal, B. *17*, 911 (1884).
[6]) A. Zagumenny, Ж. *12*, 429; B. *14*, 1402 (1881).
[7]) Vgl. z. B. A. F. Holleman, R. *25*, 206 (1906); C. *1906*, II, 748. — Vgl. auch Stoermer, dieses Werk, 2. Bd. S. 211ff., S. 226ff.

dünnter Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von Chlor in das β-Pinakolin (II) übergeht:



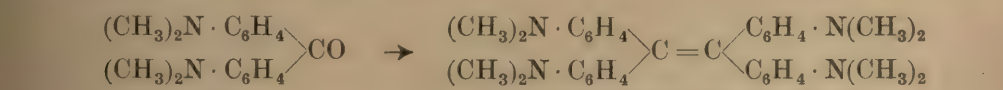
Neben den Pinakonen bilden sich aus den Ketonen bei Einwirkung von *Zinkstaub* vielfach auch die entsprechenden *Äthylene*, z. B. aus Benzophenon neben Tetraphenyl-äthan und Diphenyl-methan Tetraphenyl-äthylen[1]) (I), aus Fluorenon neben dem Diacetat des zugehörigen Pinakons Diphenylen-äthylen[2]) (II) und aus Xanthon sehr glatt Dixanthylen[3]) (III):



Über die Entstehung von Biphtalyl  aus Phtalsäure-anhydrid  mittelst *Zinkstaubs*[4]) vgl. Stoermer, 2. Bd., S. 384.

2. Zinn und Salzsäure als Kondensationsmittel.

p-Dimethylamino-benzophenon und Tetramethyl-p_2-diamino-benzophenon (Michlers Keton) werden durch *Zinn* und *Salzsäure* unter intermediärer Bildung der entsprechenden Pinakone fast quantitav in die zugehörigen Äthylene (vgl. oben) übergeführt[5]):



Michlers Keton — Oktomethyltetramino-tetraphenyl-äthylen.

Durch das gleiche Reduktionsmittel wird Anthrachinon über das Anthrapinakon in meso-Bianthryl[6]), β-Naphtochinon dagegen in β-Dinaphtyl-dihydrochinon übergeführt[7]).

---

[1]) W. Städel, A. *194*, 307 (1878).
[2]) H. Klinger und C. Lonnes, B. *29*, 2154 (1896).
[3]) G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki, B. *28*, 2310 (1895).
[4]) J. Wislicenus, B. *17*, 2179 (1884). — Vgl.: C. Gräbe und P. Juillard, A. *242*. 222 (1887).
[5]) R. Willstätter und M. Goldmann, B. *39*, 3765 (1906).
[6]) C. Liebermann und A. Gimbel, B. *20*, 1855 (1887).
[7]) C. Liebermann und P. Jacobson, A. *211*, 58 (1882). — O. Korn, B. *17*, 3024 (1884).

3. Alkohole im Sonnenlicht als Kondensationsmittel.

(Vgl. das Schlußkapitel dieses Bandes: Houben, „Belichten".)

Äthylalkohol[1]), sowie *Benzylalkohol, Cymol*[2]) und *Buttersäure*[3]) vermögen unter Mitwirkung des *Lichtes* Ketone, z. B. Acetophenon und Benzophenon, zu den entsprechenden Pinakonen (vgl. oben, S. 610), ferner Benzaldehyd zu Hydrobenzoin zu reduzieren:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CHO \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot CHOH - CHOH \cdot C_6H_5.$$

Wirksam sind hierbei die brechbareren (blauvioletten) Lichtstrahlen, völlig unwirksam erwies sich rotes Licht[4]). Man setzt die Substanzen in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren oder Flaschen möglichst dem direkten Sonnenlicht aus und wendet zweckmäßig, um eine geringe Schichtdicke und eine große Oberfläche zu haben, hohe, dünnwandige Gefäße von geringem Durchmesser an.

Darstellung von Benzpinakon aus Benzophenon[1]). 4 g Benzophenon werden in 20 ccm *absolutem Alkohol* gelöst und die Lösung in zugeschmolzener Röhre dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Nach achttägiger Bestrahlung hat sich 3,6 g Benzpinakon in Krystallen, also mit fast quantitativer Ausbeute, abgeschieden, und ein Teil des Alkohols ist in Aldehyd übergegangen.

Kapitel 6.

Kondensation unter Abspaltung von Halogen.

Es sind Fälle bekannt, in denen sich aus zwei organischen Substanzen je 1 Atom Halogen direkt in freiem Zustande abspaltet und sich die zwei Kohlenstoffkerne mit den freigewordenen Valenzen verknüpfen. Versucht man z. B. in Chlor- oder Bromverbindungen das Halogen mittels Natriumjodid oder Jodwasserstoff durch Jod zu ersetzen (vgl. den Abschnitt „Halogenverbindungen", Bd. IV), so tritt leicht Jodabspaltung ein und es kondensieren sich die beiden Reste (Autokondensation). Aus Monobrom-malonester erhält man so Äthan-tetra-carbonsäure-ester[5]):

$$\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2 \cdot CHBr \\ (COOC_2H_5)_2 \cdot CHBr\end{matrix} + 2\,NaJ = J_2 + 2\,NaBr + \begin{matrix}(COOC_2H_5)_2 = CH \\ | \\ (COOC_2H_5)_2 = CH\end{matrix}$$

Ebenso geht Isatinchlorid beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (oder Schwefelammonium) in Indigo über[6]):

$$2\ C_6H_4\begin{matrix}N \\ CO\end{matrix}\!\!>\!C \cdot Cl \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}NH \\ CO\end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix}NH \\ CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4.$$

Im allgemeinen muß jedoch das Halogen durch Reagenzien entzogen werden.

---

[1]) G. Ciamician und P. Silber, B. *33*, 2912 (1900).
[2]) G. Ciamician und P. Silber, B. *36*, 1577 (1903).
[3]) E. Paternò, Rnd. [5], *24*, I, 674; C. *1915*, II, 177.
[4]) G. Ciamician und P. Silber, B. *35*, 3595 (1902). — Vgl. auch: Oechsner de Coninck und Derrien, C. r. *130*, 1768 (1900); C. *1900*, II, 334.
[5]) H. Finkelstein, B. *43*, 1530 u. 1533 (1910). — Vgl. auch dieses Handbuch, Bd. IV, „Halogenverbindungen".
[6]) A. v. Baeyer, B. *11*, 1296 (1878); *12*, 456 (1879).

Dies geschieht meistens durch *Metalle*, selten durch Reduktionsmittel; denn bei Reduktionsprozessen pflegt ohne weiteres Wasserstoff an die Stelle des Halogens zu treten, wodurch die Verschmelzung der Kohlenstoffkerne vereitelt wird.

Von Metallen gelangen hauptsächlich *Silber*, *Kupfer* und *Natrium (oder Kalium)* zur Anwendung.

1. Silber als Kondensationsmittel.

Der Abspaltung mittels Silbers unterliegt fast ausschließlich Halogen in aliphatischer Bindung. Das Metall muß sich im molekularen Zustande befinden, d. h. amorph und sehr fein verteilt sein (Darstellung feinzerteilten Silbers siehe S. 566).

Läßt man *molekulares oder feinverteiltes Silber* auf ein Gemisch von Halogenalkyl und halogensubstituierter Fettsäure oder deren Ester einwirken, so gelangt man zu höheren Fettsäuren, z. B. von Jodäthyl und β-Jod-propionsäure aus zur n-Valeriansäure[1]):

$$C_2H_5 \cdot J + J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,Ag = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,AgJ.$$

Bei Verwendung von aromatischen Halogenalkylen benutzt man besser feinverteiltes *Kupfer* (siehe S. 566—567, 615—617).

Läßt man *Silberpulver* auf eine halogensubstituierte Fettsäure oder deren Ester einwirken, so vollzieht sich die Synthese zweibasischer Säuren. So stellte J. Wislicenus[2]) aus β-Jod-propionsäure Adipinsäure dar:

$$\begin{aligned} COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2J + JCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,Ag &= \\ COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 — CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,AgJ.& \end{aligned}$$

α-Brom-propionsäure-ester ergibt ebenso beim Erhitzen mit *molekularem Silber* während einiger Stunden am Rückflußkühler auf 150—160° neben anderen Produkten die beiden Modifikationen des s-Dimethyl-bernsteinsäureesters[3]):

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH \end{matrix} + 2\,Ag = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot COOH \end{matrix} + 2\,AgBr.$$

Ganz ebenso ist der Reaktionsverlauf bei höheren Halogensäuren:

Durch 9stündiges Erhitzen von α-Brom- oder α-Jod-palmitinsäure in Heptan (3 g in 25 ccm) mit feinverteiltem, „molekularem" *Silber* erhält man mittels Petroläther-Extraktion in der Hauptsache sym.-Ditetradecyl-bernsteinsäure[4]):

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH \cdot COOH \end{matrix}$$

[1]) v. Schneider, Z. 1869, 342.
[2]) J. Wislicenus, A. *149*, 220 (1869).
[3]) C. Hell und M. Rothberg, B. *22*, 60 (1889). Vgl. auch C. Hell und S. Weinzweig, B. *28*, 2445 (1895).
[4]) D. Breese Jones, Am. Soc. *37*, 586 (1915); C. *1915*, II, 22.

Noch wirksamer als molekulares Silber (siehe oben S. 613) *erweist sich gelegentlich die im Handel befindliche, aus einem äußerst feingemahlenen Pulver bestehende* **„Silberbronze“**[1]*, die durch Zermahlen chemisch reinen Blattsilbers hergestellt wird*[2].

Erst hiermit wurde die Kondensation des Tetraphenylen-bernsteinsäure-methylesters aus Diphenylen-chloressigsäurester erreicht[3]:

$$2\,(C_6H_4)_2:CCl\cdot COO\cdot CH_3 + 2\,Ag = \begin{matrix}(C_6H_4)_2{=}C-COO\cdot CH_3\\ |\\ (C_6H_4)_2{=}C-COO\cdot CH_3\end{matrix} + 2\,AgCl.$$

Selbst zwischen der Wirkungsweise, einerseits durch Eisensulfat, andererseits durch alkalische Traubenzuckerlösung reduzierten *Silbers* soll ein Unterschied bestehen.

So versagte ein Kondensationsversuch des α-Jod-thiophens zu α,α-Dithionyl im ersten Falle, während die zweite Silberart zum Ziele führte[4].

Von anderer Seite wurde gezeigt, daß der Zusatz von Seesand zu staubförmigem *Silber* vorteilhaft ist[5].

Man erhält o,o-Dichlor-stilben-dichlorid aus o-Chlor-benzalchlorid:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}Cl\,[1]\\ CHCl_2\,[2]\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}Cl\\ CHCl\end{matrix}-\begin{matrix}Cl\\ CHCl\end{matrix}C_6H_4.$$

nach folgender Vorschrift:

Darstellung von o,o-Dichlorstilben-dichlorid. — Je 15 g o-Chlor-benzalchlorid, mit 70 g reinem Methylalkohol verdünnt, erhitzt man mit einem Gemenge von 25 g molekularem Silber und 25 g Seesand in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden lang auf 95°. Die warme Lösung wird abfiltriert und das Filtrat im trockenen Luftstrom abgedunstet, die sich abscheidenden schmierigen Krystalle zur Reinigung aus Äther vorsichtig mittels Petroläther ausgefällt.

Bei symmetrisch halogenierten zweibasischen Säuren tritt durch Halogenentziehung häufig keine Kondensation zwischen zwei Molekülen ein, sondern es entsteht eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül selbst; kocht man z. B. eine Lösung von Dibrom-bernsteinsäureester in Petroläther mit *Silberstaub*, so entsteht glatt Fumarsäureester[6]: $ROOC\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOR \rightarrow ROOC\cdot CH:CH\cdot COOR$. (Vgl. auch den Abschnitt: „Doppelte und dreifache Bindung“ dieses Bandes.)

Im allgemeinen ist zu beachten, daß die Kondensation unter Halogenabspaltung mittels *Silber* einmal, wie erwähnt, auf aliphatische Verbindungen beschränkt ist[7], ferner, daß die Reaktionen keineswegs ganz glatt zu verlaufen pflegen[8].

Zum Aufbau höherer zweibasischer Säuren behält die Methode jedoch ihre Bedeutung.

In den meisten übrigen Fällen ist *Kupfer* vorzuziehen (vgl. den folgenden Abschnitt).

[1]) D. Breese Jones, Am. Soc. *37*, 586 (1915); C. *1915*, II, 22.

[2]) Die Fürther Blattmetallfabriken erzeugen ein Präparat, das mit 4% Verunreinigung an Zink und Eisen zu guten Erfolgen führt.

[3]) Türkheimer, Diss. Königsberg 1904.

[4]) O. Eberhard, B. *27*, 2919 (1894).

[5]) A. H. Gill, B. *26*, 651 (1893).

[6]) Jul. Gorodetzky und C. Hell, B. *21*, 1801 (1888).

[7]) Th. Posner, Synthetische Methoden. Leipzig, Veit & Co. (1903), S. 301.

[8]) C. Hell und M. Rothburg, B. *22*, 48, 60 (1889); ferner B. *28*, 2439, 2453 (1895).

2. Kupfer als Kondensationsmittel.

Besser als Silber wirkt häufig bei Synthesen durch Halogenentziehung fein zerteiltes Kupfer (Darstellung desselben S. 567).

a) Monochlor-essigsäure-methylester und Brombenzol kondensieren sich beim längeren Erhitzen mit *molekularem Kupfer* auf 180 bis 200° zu Phenyl-essigsäureester[1]):

$$C_6H_5 \cdot Br + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + 2\,Cu = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CuCl + CuBr.$$

Die Umsetzung aromatischer Halogenderivate mit *Kupferbronze* verläuft meistens äußerst glatt und ist mithin eine sehr bequeme Darstellungsmethode für symmetrische Diphenylderivate.

Darstellung von 2.-2.'-Dinitro-diphenyl[2]). 5 g o-Brom-nitrobenzol werden im Reagenzrohr im Schwefelsäurebad auf 200° erwärmt und unter beständigem Rühren mit dem Thermometer 3 g *Kupfer* in kleinen Portionen langsam hinzugefügt. Das Kupfer verliert seinen Glanz und die Masse wird dickflüssig. Man erhitzt noch kurze Zeit auf 210—220° und laugt dann das Cuprobromid mit heißem Benzol mehrmals im Kolben aus. Nach Konzentration der filtrierten Lösung scheidet sich das Dinitro-diphenyl völlig rein in Krystallen aus; aus der Mutterlauge läßt sich besonders auf Zusatz von Ligroïn eine zweite, weniger reine Krystallisation gewinnen:

Zur Darstellung größerer Mengen des Dinitro-diphenyls[3]) geht man zweckmäßig vom o-Chlor-nitrobenzol aus: 30 g dieser Substanz werden mit 50 g trockenem Sand gemischt, in einem Rundkolben im Ölbade unter Rühren auf 200—210° erhitzt und langsam 30 g *Kupferbronze* eingetragen. Die Reaktionsmasse darf nicht über 250—260° heiß werden. Ist alles Kupfer eingetragen, so wird noch ½ Stunde auf 240—245° erhitzt und der Rückstand mit Alkohol oder Benzol extrahiert.

Diese Reaktion ist der allgemeinsten Anwendung fähig[4]), und zwar erweisen sich häufig aromatische Jodverbindungen als besonders zu derartigen Kondensationen geneigt. Z. B. läßt sich außerordentlich glatt (82% Ausbeute) fast reines Diphenyl gewinnen, wenn man Jodbenzol mit möglichst feiner *Kupferbronze* auf ca. 230° erhitzt. Ebenso erhält man aus p-Jod-toluol durch Einwirkung von *Kupferpulver* sehr leicht reines p, p'-Ditolyl (p, p'-Dimethyl-diphenyl)[5]). Bei allen Benzolabkömmlingen, die über 220° sieden, kann man die Umsetzung durch kurzes Erhitzen der Komponenten in offenen Gefäßen vor sich gehen lassen; bei niedriger siedenden Substanzen, z. B. bei Jodbenzol, wird die Kondensation in Einschlußröhren ausgeführt.

Durch Halogenentziehung mittels Metallen kondensieren sich ferner Benzotrichlorid, Benzalchlorid und Benzylchlorid[6]). Hierzu dient am besten *Kupferpulver*, das durch Reduktion von porösem Kupferoxyd mittels Wasserstoff bei möglichst gelinder Hitze dargestellt wird.

Es hat sich gezeigt, daß aromatische Jodverbindungen Selbstkondensationen leichter eingehen, wenn sie eine Aldehyd- oder zwei Carboxyl-

---

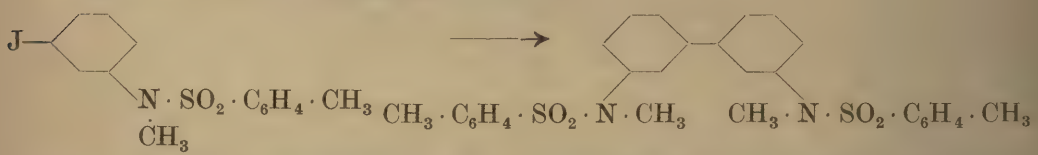
[1]) Th. Zincke, B. *2*, 738 (1869).
[2]) F. Ullmann und J. Bielecki, B. *34*, 2176 (1901).
[3]) F. Ullmann und F. Bielecki, B. *34*, 2174 (1901).
[4]) F. Ullmann, A. *332*, 38 (1904).
[5]) C. Liebermann, B. *44*, 1453 (1911).
[6]) U. Hanhart, B. *15*, 898 (1882). — A. Onufrowicz, B. *17*, 833 (1884).

gruppen enthalten. So war es nicht möglich, vic-m-Jod-xylol (I) zu kondensieren, wohl aber gelang dies, als die beiden Methylgruppen durch Carboxyl ersetzt worden waren (II). Jodtoluylsäureester (III) — mit einer Carboxylgruppe — lieferte auch nur sehr geringe Ausbeute[1]):

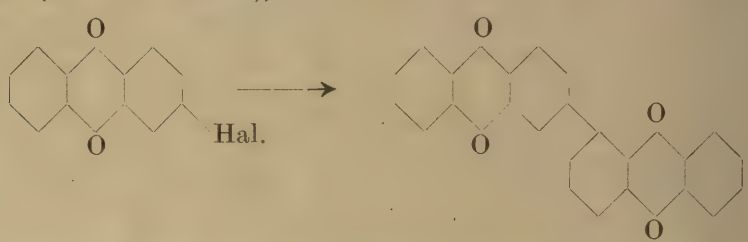
Das gleiche gilt für die Aldehydgruppe.

Bei Aminoderivaten muß man, um Verharzung zu verhüten, die Wasserstoffatome des Stickstoffes vorerst substituieren.

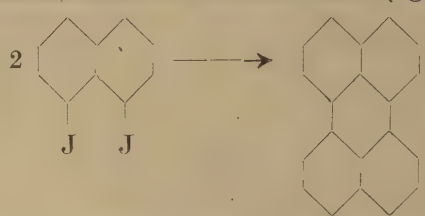
Z. B. wurde m-Jod-anilin kondensiert, nachdem es in p-Toluolsulfonsäure-3-jod-methylanilid übergeführt worden war. Man erhält Di(p-toluolsulfonsäure-3, 3′-methylamino)-biphenyl[2]):



Halogen-anthrachinone, mit *Kupferpulver* behandelt, liefern Dianthrachinonyle (α, β; α, α usw.[3])):



Peri-dijod-naphtalin, mit *Kupferpulver* erhitzt, führt zu Perylen[4]), dem Kohlenwasserstoff, den man auch durch bloßes Erhitzen von Naphtalin mit wasserfreiem *Aluminiumchlorid* erhalten kann (vgl. oben, S. 602):



b) Doch auch zur Kondensation aliphatischer Verbindungen ist die Methode tauglich. So wird z. B. β-Jod-propionsäure durch Erhitzen mit fein zerteiltem *Kupfer* unter Selbstkondensation in Adipinsäure übergeführt[5]):

[1]) F. Mayer, B. *44*, 2298 (1911).
[2]) F. Ullmann, A. *332*, 61 (1904).
[3]) Vgl.: R. Staeble, Ch. Z. *34*, 732 (1910). — Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 184495; Ch.-Z. *31*, R. 259 (1907).
[4]) R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, B. *43*, 2204 (1910).
[5]) Hofmann und Ince, Soc. *1*, 137.

$$\begin{matrix} JCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ JCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + 2\,Cu = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + 2\,CuJ$$

Die Einwirkung von *Kupfer* auf Tetrachlorkohlenstoff führt zu Hexachlor-äthan[1]):

$$2\,CCl_4 + 2\,Cu = Cl_3C \cdot CCl_3 + Cu_2Cl_2.$$

Aus Dihalogensubstitutionsprodukten des Methans lassen sich in analoger Weise Olefine gewinnen, z. B.[2]):

$$H_2CJ_2 + J_2CH_2 + 4\,Cu = CH_2 : CH_2 + 2\,Cu_2J_2$$

(vgl. Bd. II, den Abschnitt über doppelte und dreifache Bindung).

3. Natrium als Kondensationsmittel.

a) *Eine der wichtigsten Anwendungen als halogenentziehendes Mittel hat Natrium bei der Wurtzschen Synthese von Kohlenwasserstoffen gefunden*[3]). Die Reaktion verläuft z. B. nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2J + 2\,Na = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,NaJ.$$

Jodallyl und Jodmethyl geben beim Erhitzen mit *Natrium* α-Butylen[4]):

$$CH_2{=}CH \cdot CH_2J + JCH_3 + 2\,Na = CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,NaJ.$$

Fittig[5]) übertrug diese Synthese auf aromatische Kohlenwasserstoffe:

I. $2\,C_6H_5 \cdot Br + 2\,Na = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,NaBr$;

II. $C_6H_5 \cdot Br + CH_3 \cdot J + 2\,Na = C_6H_5 \cdot CH_3 + NaBr + NaJ$[6]).

Die Wurtz-Fittigsche Reaktion hat einen großen Anwendungskreis: man kann aus den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen rein fette, gemischt aromatisch-fette und rein aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar sowohl gesättigte wie ungesättigte. Fett-aromatische Kohlenwasserstoffe werden jedoch im allgemeinen besser nach der Synthese von Friedel und Crafts (S. 642ff.) dargestellt, und in vielen Fällen ist die Anwendung von *Kupferbronze* (s. S. 615) der von *Natrium* vorzuziehen. So erhielt Ullmann[7]) bei Verwendung von p-Brombenzol und *Natrium* nach langwieriger Reinigung 5% der theoretischen Menge Diphenyl, während aus Jodbenzol und *Kupfer* sofort der reine Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 82% gewonnen wurde, wie oben erwähnt.

Die Darstellung von o-Isopropyl-toluol aus o-Bromcumol und Methyljodid nach der Wurtz-Fittigschen Synthese beschrieb H. Sprinkmeyer[8]).

---

[1]) Br. Radziszewski, B. *17*, 834 (Fußnote) [1884].
[2]) A. Butlerow, A. *120*, 356 (1861).
[3]) A. Wurtz, A. *96*, 364 (1855).
[4]) A. Wurtz, A. *144*, 235 (1867); vgl. auch Berthelot und Luca, A. *100*, 361 (1856); B. Aronheim, A. *171*, 225 (1874).
[5]) R. Fittig, A. *121*, 363 (1862); *132*, 201 (1864).
[6]) B. Tollens und R. Fittig, A. *131*, 304 (1864); R. Fittig, C. Schaeffer und J. König, A. *149*, 334 (1869).
[7]) Fr. Ullmann, A. *332*, 40 (1904).
[8]) H. Sprinkmeyer, B. *34*, 1950 (1901).

Man fügt im allgemeinen entweder in ätherischer Lösung oder in Benzol die berechnete Menge *Natrium* zu den zu kondensierenden Stoffen. Im Falle des letzten Beispiels war man genötigt, ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten.

Nach dieser Methode ist auch die längste bisher bekannte normale Kohlenstoffkette, das Hexacontan: $C_{60}H_{122}$ (Molargewicht = 842) erhalten worden[1]).

Auch optisch aktive Kohlenwasserstoffe konnten nach Wurtz's Methode gewonnen werden[2]).

Als Zwischenprodukte entstehen gewöhnlich tiefblaue krystallinische Natriumverbindungen, die wahrscheinlich Halogennatrium-Verbindungen der Kohlenwasserstoffreste darstellen. Hiernach würde die obige Reaktion in folgenden beiden Phasen verlaufen[3]):

I. $C_2H_5 \cdot J + 2\,Na = C_2H_5 \cdot Na_2J$;

II. $C_2H_5 \cdot Na_2J + J \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot C_2H_5 + 2\,NaJ$.

b) An diese Wurtz-Fittigsche Synthese schließt sich eng die Wurtz-Freundsche an, die zu ringförmigen Kohlenwasserstoffen führt (innere Kondensation):

Entzieht man Propan-dibromid mit *Natrium* die beiden Bromatome, so erhält man Cyclopropan[4]):

$$CH_2\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,Na = CH_2\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Ebenso kann aus Hexamethylenbromid Hexahydro-benzol dargestellt werden[5]).

Über die Umkehrung dieser Reaktion siehe Kapitel 9 unter „Jod und Brom als Kondensationsmittel".

c) In Form von *Amalgam*[6]) wird Natrium bisweilen zur Synthese von Carbonsäureestern aus im Kern halogenisierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlor-ameisensäureester angewandt. Der Vorgang verläuft z. B. nach folgendem Schema[7]):

$$C_6H_5 \cdot Br + Cl \cdot COOC_2H_5 + 2\,Na = C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + NaBr + NaCl.$$

d) Über die Entstehung von Acetylenkohlenwasserstoffen aus Trihalogensubstitutionsprodukten des Methans[5]) vergleiche den Abschnitt: R. Stoermer, „Doppelte und dreifache Bindung" dieses Bandes (Die analoge Bildung von Olefinen aus Dihalogensubstitutionsprodukten des Methans durch *Kupfer* siehe oben, S. 617).

Zur Orientierung sei kurz erwähnt: Chloroform wird durch *Natrium*[8]) (oder glühendes *Kupfer*[9]), noch bequemer aber Bromoform oder Jodoform durch *Silber* oder *Zinkstaub*[10]) nach folgender Gleichung kondensiert:

[1]) C. Hell und C. Hägele, B. *22*, 502 (1889).
[2]) F. Just, A. *220*, 155; J. Welt, B. *27*, R. 852 (1894).
[3]) F. Krafft und J. Göttig, B. *21*, 3187 (1888).
[4]) A. Freund, M. *3*, 625 (1882).
[5]) E. Haworth und H. Perkin jun., Soc. *65*, 599 (1894); G. Colman und H. Perkin jun., Soc. *53*, 201 (1888); G. Gustavson, J. pr. [2], *36*, 300 (1887).
[6]) Ausführliches über Natriumamalgam siehe diesen Bd., S. 200.
[7]) A. Wurtz, A. Suppl. *7*, 124 (1870).
[8]) R. Fittig und Pletzinsky, C. *1866*, 127.
[9]) M. Berthelot, A. ch. [3], *57*, 82.
[10]) P. Cazeneuve, Bl. [2], *41*, 106 (1884); [3], *7*, 70 (1892); B. *25*, R. 108 (1892).

$$HCCl_3 + Cl_3CH + 6\,Na = HC \equiv CH + 6\,NaCl.$$

Auch aus Tetrahalogen-Substitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe können durch Entziehen des Halogens mittelst *Natrium* Acetylene dargestellt werden. So geht z. B. Dichlor-acetonchlorid, das mit Natrium heftig reagiert, in Allylen über:

$$ClH_2C \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl \rightarrow H_3C - C \equiv CH.$$

Darstellung von Allylen. — 4 Vol. durch Natrium gereinigtes Benzol und 1 Vol. Dichlor-acetonchlorid werden langsam mit *Natrium* versetzt. Es findet eine Gasentwicklung statt. Das Allylen wird getrocknet und in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, worin sich die bekannte Allylen-kupfer-Verbindung abscheidet[1]).

Interessant ist auch eine Methode der inneren Kondensation, um von Ketonen über α,β-Styrole zu Acetylenen zu gelangen.

Werden Ketone vom Typus des Chlormethyl-p-tolylketon (I) mit Phosphor-pentachlorid behandelt, so wird es chloriert und spaltet ein Molekül Salzsäure ab. Das so entstandene p-Methyl-α,β-dichlorstyrol (II) kann mittels *Natrium* in p-Tolylacetylen (III) übergeführt werden[2]):

$$(I.)\ CH_2Cl - CO - C_6H_4 \cdot CH_3 \xrightarrow{PCl_5} (II.)\ CHCl = CCl - C_6H_4 \cdot CH_3 \xrightarrow{Na} (III.)\ CH \equiv C - C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Sowohl diese Entfernung der beiden Chloratome aus den Dichlorstyrolen, als auch die Gewinnung der Chloracetylene mittelst *alkoholischer Kalilauge* (Abspaltung von HCl) gelingt leicht.

Darstellung von p-Äthyl-α,β-dichlorstyrol: $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl = CHCl$[3]). — 10 g Halogenketon erhitzt man 3 Stunden mit 25 g Phosphor-pentachlorid am Rückflußkühler, gießt alsdann in viel Wasser und zieht mit Äther aus. Hierauf wird destilliert. Um ein vollkommen reines Dichlor-styrol zu erhalten, muß die Destillation mindestens dreimal wiederholt werden.

Durch 3stündiges Kochen mit *alkoholischer Kalilauge* erhält man mit quantitativer Ausbeute p-Äthylphenyl-chloracetylen ($C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot Cl$).

Darstellung von p-Äthyl-phenyl-acetylen: $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv CH$. — Man versetzt 70 g wasserfreien Äther mit 10 g in dünne Scheiben geschnittenem Natrium und verschließt das Gefäß mit einem Kork, der ein Steigrohr und einen Scheidetrichter mit 8 g p-Äthyl-α-β-dichlorstyrol trägt. Man läßt langsam zutropfen und erwärmt nach beendigter Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbade. Der Bodensatz enthält die Acetylennatriumverbindung, die man mit Wasser zersetzt und ausäthert. Das Ätherextrakt wird getrocknet und im Vakuum destilliert.

4. Magnesium als Kondensationsmittel.

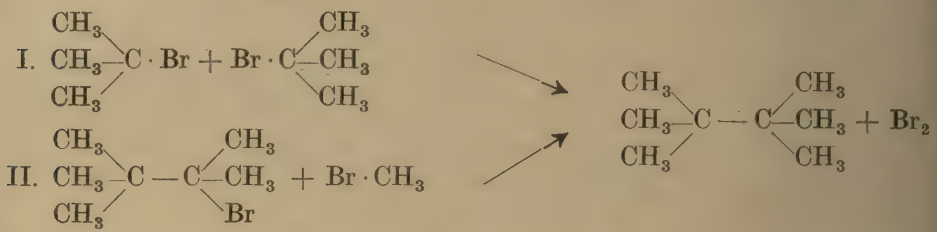
Bei der Darstellung von Alkyl-magnesiumhaloiden ($R \cdot Mg \cdot Hlg$) zwecks Ausführung der Grignardschen Reaktion (vgl. in Bd. 4 das Kapitel „Organo- und organazo-Metallverbindungen") treten bisweilen Prozesse ein, die der Wurtz-Fittigschen Synthese mittelst Natrium (vgl. den vorhergehenden Abschnitt) bezüglich ihres Endergebnisses vollkommen analog sind:

[1]) G. Borsche und R. Fittig, A. *133*, 119 (1865).
[2]) F. Kunckell und F. Gotsch, B. *33*, 2654 (1900).
[3]) F. Kunckell und R. Koritzky, B. *33*, 3261 (1900).

$$2\,R\cdot Hlg + Mg = R-R + Mg\cdot Hlg_2\,^{1}).$$

Diese Reaktion vollzieht sich hauptsächlich dann, wenn man einen Überschuß von Halogenalkyl anwendet, und zwar besonders glatt bei den höheren Alkyljodiden (von C_6 an), den Arylbromiden und beim Benzylbromid[2]).

a) So erhält man z. B. aus tert. Butylbromid (I) oder aus einem Gemisch von Pentamethyl-äthylbromid und Methylbromid (II) durch die Einwirkung von metallischem *Magnesium* in ätherischer Lösung Hexamethyl-äthan[3]):



Ebenso gehen Isoamylbromid, Isohexylbromid[4]) und Cetyljodid[5]) in Di-isoamyl, Di-isohexyl und Dicetyl über (Selbstkondensation).

Die gleiche Umsetzung findet zwischen halogenierten Äthern und Halogenalkylen statt (I)[6]); bei Anwendung von unsymmetrischen Dichloräthyläthern bilden sich Chlorhydrinäther[7]) (II):

$$\text{I. } C_5H_{11}\cdot Br + Br\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3 = C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3 + Br_2.$$

b) Als Beispiele aus der aromatischen Reihe sei angeführt, daß bei der Grignardschen Reaktion mit Brombenzol stets nebenher Diphenyl entsteht. Besonders glatt erfolgt die kernsynthetische Verknüpfung von Radikalen bei der Einwirkung von *Magnesium* auf ungesättigte Haloide der Fettreihe wie Allylbromid, wobei Diallyl, oder z. B. auf ein Gemisch von Allylbromid auf p-Bromanisol, wobei p-Allylanisol entsteht[8]):

---

[1]) Von den magnesiumorganischen Zwischenprodukten, die als solche an und für sich keine praktische Bedeutung haben, wird hier durchwegs vollständig abgesehen und nur die organischen Anfangs- und Endglieder der Reaktionen ins Auge gefaßt; über die Zwischenglieder unterrichtet das Kapitel: „Organo- und Organazo-Metallverbindungen" (Bd. 4), wo auch die ähnlich wirkenden zinkorganischen Verbindungen und ihre Anwendungsarten für die Synthese beschrieben sind.

[2]) L. Tissier und V. Grignard, C. r. *132*, 835; C. *1901*, I, 999. — Grignard, Ann. Chim. Phys. [3], *24*, 453 (1901). — J. Houben, B. *36*, 3083 (1903). — Vgl. dazu: A. Klages, Ch.-Z. *29*, 20 (1905). — J. Schmidlin, Ch.-Z. *36*, 1451 (1912). — J. Schmidlin und P. Massini, B. *43*, 2381, Fußnote 5 (1909).

[3]) L. Henry, C. r. *142*, 1075, und Bull. Acad. roy. Belgique *1906*, 352; C. *1906*, II, 101 u. 748.

[4]) Vgl. J. Houben, B. *36*, 3084 (1903).

[5]) A. Klages, Ch.-Z. *29*, 20 (1905).

[6]) J. Hamonet, C. r. *138*, 813 u. 975; C. *1904*, I, 1195 u. 1400.

[7]) J. Houben und K. Führer, B. *40*, 4990 (1907).

[8]) A. Verley, Verf. z. Darst. v. p-Allyl-phenol-alkyl-äthern, D. R. P. 154654; C. *1904*, II, 1354. — Vgl. J. Houben, Bd. *36*, 2897 (1903).

$$C_6H_4\begin{cases}O\cdot CH_3\\Br\end{cases} + Br\cdot CH_2\cdot CH=CH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}O\cdot CH_3\\CH_2\cdot CH=CH_2\end{cases} + Br_2.$$

c) Bei der Überführung von Carbonsäure-chloriden (I) oder von Phosgen (II)[1]) in tertiäre Alkohole nach der Grignardschen Reaktion (siehe S. 624) findet in erster Phase ebenfalls eine Kondensation unter Halogenabspaltung statt; es bilden sich hierbei Ketone, z. B.:

I. $CH_3\cdot CO\cdot Cl + J\cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5$ (+ Cl, J);

$C_6H_5\cdot COCl + Br\cdot C_{10}H_7 \rightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ (+ Cl, Br)[2]);
Phenyl-naphtyl-keton

$C_6H_5\cdot COCl + Br\cdot CH_2\cdot COOR \rightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOR$ (+ Cl, Br)[3]);
Benzoyl-essigester

II. $CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2\,Br\cdot CH_3 \rightarrow CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ (+ Br_2, Cl_2).

Phosgen läßt sich auch mit Halogenarylen kondensieren[4]).

Bei den vorstehend besprochenen Kondensationen bewirkt *Magnesium* im wesentlichen infolge seiner Affinität zu Halogen die Verkettung zweier halogenhaltiger organischer Moleküle, indem es diesen je ein Halogenatom entzieht und selbst in Magnesiumhaloid übergeht.

Anhangsweise seien hier einige ähnliche Reaktionen des *Magnesiums* zusammengestellt, bei denen das Metall ebenfalls seine Affinität zu Halogen, daneben aber gleichzeitig seine Affinität zum Sauerstoff betätigt, indem es die Kernverknüpfung sauerstoffhaltiger mit halogenhaltigen organischen Verbindungen herbeiführt und selbst in Magnesium-oxyhaloid ($Mg\begin{cases}OH\\Hlg\end{cases}$) bzw. dessen Alkylderivat ($Mg\begin{cases}O\cdot R\\Hlg\end{cases}$) übergeht. Sieht man von den uns hier nicht interessierenden magnesiumorganischen Zwischenprodukten ab, so verlaufen alle diese Reaktionen praktisch nach einem der drei folgenden Schemas:

(1) $>C=O + R\cdot Hlg. + HO\,H \rightarrow >C\begin{cases}OH\\R\end{cases}$ [+ Hlg + — OH]; also Anlagerung von R und H unter Aufrichtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms.

(2) $>C\cdot OR + R'\cdot Hlg \rightarrow >C\cdot R'$ [+ Hlg + — OR]; also Substitution von Alkoxyl durch Alkyl.

Mit freien Hydroxylgruppen dagegen treten nur unter besonderen Umständen Kernkondensationen nach folgendem Schema ein:

(3) $>C\cdot OH + R\cdot Hlg \rightarrow >C\cdot R$ [+ Hlg + — OH]; also Substitution von Hydroxyl durch Alkyl (oder Aryl).

---

[1]) V. Grignard, C. r. *136*, 815; C. *1903*, I, 1077.
[2]) S. F. Acree, B. *37*, 628 u. 2753 (1904).
[3]) R. Meyer und K. Tögel, A. *347*, 55 (1906).
[4]) F. Sachs und H. Loevy, B. *36*, 1588 (1903).

Im einzelnen kommen folgende Körperklassen für derartige Kondensationen mit Alkylmagnesiumhaloiden (oder Halogenalkylen + Magnesium) besonders in Betracht:

A. Aldehyde. a) Formaldehyd (in Form von Trioxy-methylen). Endprodukte: primäre Alkohole:

$$CH_2O + C_2H_5 \cdot Br \xrightarrow{(1)\ 1)} CH_2\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix}$$

b) Die höheren Aldehyde (auch aromatische). Endprodukte: sekundäre Alkohole:

$$CH_3 \cdot CHO + C_2H_5 \cdot J \xrightarrow{(1)} CH_3 \cdot CH\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix}$$

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3 \cdot CHO} + CH_3 \cdot Hlg \xrightarrow{(1)} \underset{\text{Trichlor-isopropylalkohol}}{CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot OH}\ ^{2})$$

c) Aromatische Dialdehyde $\xrightarrow{(1)}$ disekund. Alkohole.

d) Oxy-aldehyde (Aldole) $\xrightarrow{(1)}$ Glykole, z. B.:

$$\underset{\text{Aldol}}{\begin{matrix}CH_3 \cdot CHOH\\|\\CH_2 \cdot CHO\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Dimethyl-trimethylen-glycol}}{\begin{matrix}CH_3 \cdot CHOH\\|\\CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.\end{matrix}}$$

e) Phenol-aldehyde (nach Schützen der Hydroxylgruppe durch Alkylierung) $\xrightarrow{(1)}$ sekund. Alkohole.

f) o- bzw. γ-Aldehydsäuren $\xrightarrow{(1)}$ γ-Oxysäuren.

g) Dialkylamino-aldehyde → N-dialkylierte Cumidine[3]:

$$R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO \xrightarrow{(1)} R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix}OH\\R'\end{matrix} \xrightarrow{(3)}$$

$$R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

B. Ketone. a) Aliphatische, aromatische, hydro-aromatische Ketone. Endprodukte: tertiäre Alkohole; z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{(1)} (CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 \xrightarrow{(1)}$$

Methyl-heptenon

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH_2 - CH_2 - C(OH)\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Dimethyl-heptenol

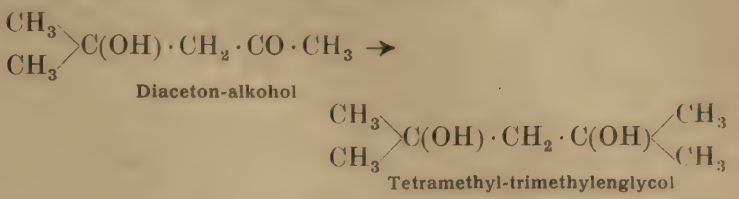
---

[1]) Die eingeklammerten Ziffern über den Pfeilen zeigen das Schema an, nach welchem die Reaktion verläuft (vgl. S. 621).

[2]) F. Bayer & Co., D. R. P. 151545; C. *1904*, I, 1586.

[3]) F. und L. Sachs, B. *38*, 517 (1905); F. Sachs und W. Weigert, B. *40*, 4356 u. 4361 (1907).

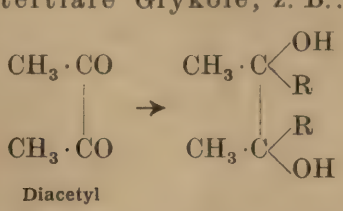
b) Keton-alkohole $\xrightarrow{(1)}$ ditertiäre Glykole; z. B.:



Diaceton-alkohol

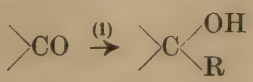
Tetramethyl-trimethylenglycol

c) Diketone $\xrightarrow{(1)}$ ditertiäre Glykole; z. B.:



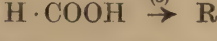
Diacetyl

d) Cyclische Diketone (Chinone) → Mono- und Dichinole:



C. Carbonsäuren.

a) Ameisensäure. Endprodukte: Aldehyde:

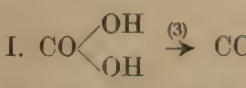


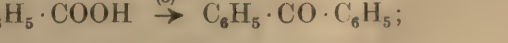
b) Höhere Monocarbonsäuren → Ketone oder tertiäre Alkohole:

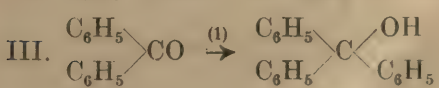
c) Phtalsäuren $\xrightarrow{(3)}$ Ketosäuren oder $\xrightarrow{(3,1)}$ ditertiäre Glykole.

d) Kohlensäure → aliph. und arom. Carbonsäuren, die ev. nach b) weiter reagieren; z. B.:

$H_2CO_3 + C_6H_5 \cdot Br \xrightarrow{(3)}$ Benzoesäure (I), Benzophenon (II), Triphenyl-carbinol (III):

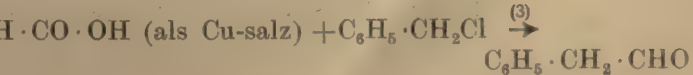






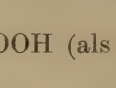
D. Salze der Carbonsäuren.

a) Formiate → Aldehyde, z. B:



Phenyl-acetaldehyd

b) Magnesiumdoppelsalze oder Alkalisalze von Alkylcarbonsäuren → tertiäre Alkohole (I) oder Ketone (II):

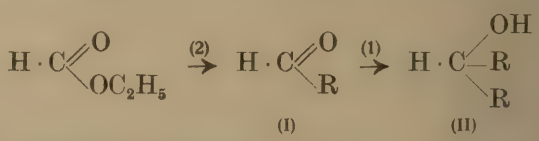


I. $R \cdot COOH$ (als Salz) $\rightarrow R \cdot CH(OH)R'$;

II. $R \cdot CO \cdot OH$ (als Salz) $\xrightarrow{(3)} R \cdot CO \cdot R'$

E. Ester der Carbonsäuren.

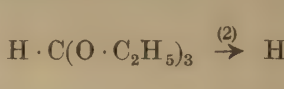
a) Ameisensäure-ester → Aldehyde (bei überschüssigem Ester) (I) und sekund. Alkohole (II):



$H \cdot C(=O)OC_2H_5 \xrightarrow{(2)} H \cdot C(=O)R \xrightarrow{(1)} H \cdot C(OH)R_2$

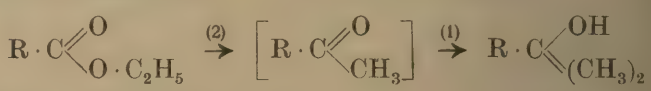
(I) (II)

b) Ortho-ameisensäure-ester → Acetale:



$H \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3 \xrightarrow{(2)} H \cdot C(=(O \cdot C_2H_5)_2)CH_3$

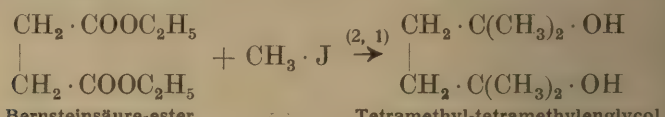
c) Alkyl-carbonsäure-ester → Tertiäre Alkohole:



$R \cdot C(=O)O \cdot C_2H_5 \xrightarrow{(2)} [R \cdot C(=O)CH_3] \xrightarrow{(1)} R \cdot C(OH)(=(CH_3)_2)$

d) Oxysäure-ester → Glykole.

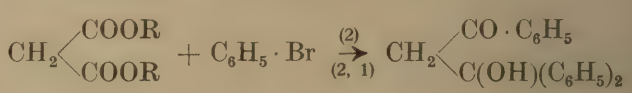
e) Dicarbonsäure-ester → ditertiäre Glykole, z. B.:



$CH_2 \cdot COOC_2H_5$ | $CH_2 \cdot COOC_2H_5$ $+ CH_3 \cdot J \xrightarrow{(2,1)}$ $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ | $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$

Bernsteinsäure-ester — Tetramethyl-tetramethylenglycol

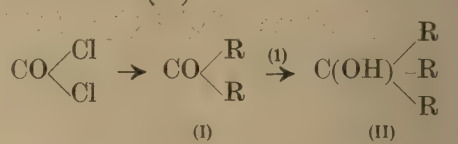
f) Malonsäureester → Keto-carbinol:



$CH_2(COOR)(COOR) + C_6H_5 \cdot Br \xrightarrow[(2,1)]{(2)} CH_2(CO \cdot C_6H_5)(C(OH)(C_6H_5)_2)$

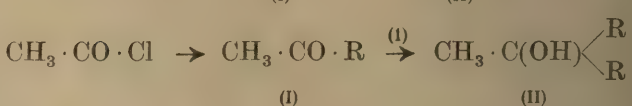
F. Carbonsäure-chloride und -amide.

a) Phosgen, Säurechloride → Ketone (siehe S. 621) (I), tertiäre Alkohole (II):



$CO(Cl)Cl \rightarrow CO(R)R \xrightarrow{(1)} C(OH)(R)(R)R$

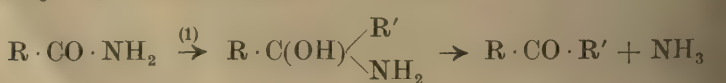
(I) (II)



$CH_3 \cdot CO \cdot Cl \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot R \xrightarrow{(1)} CH_3 \cdot C(OH)(R)R$

(I) (II)

b) Alkyl-carbonsäure-amide → Ketone:



$R \cdot CO \cdot NH_2 \xrightarrow{(1)} R \cdot C(OH)(R')NH_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot R' + NH_3$

In vielen Fällen reagieren schwefelhaltige organische Verbindungen analog den entsprechenden, eben aufgezählten sauerstoffhaltigen Körperklassen.

Endlich vermag *Magnesium* auch die Umsetzung von Halogen-alkylen mit stickstoffhaltigen Verbindungen, welche die Gruppe $-C\equiv N$ oder $C=N-$ enthalten, zu vermitteln. Die Reaktion verläuft in analoger Weise wie bei Carbonylkörpern (Schema 1, S. 621) derart, daß sich unter Aufhebung einer doppelten Bindung Alkyl am Stickstoff, Wasserstoff am Kohlenstoff anlagert.

Aus Carbonsäure-nitrilen lassen sich z. B. mit Hilfe von Alkyl-magnesium-haloiden (also von Halogenalkyl + *Magnesium*) Ketone aufbauen, indem die zunächst entstehenden Imidkörper mit Wasser unter Abspaltung von Ammoniak reagieren[1]):

$$C_6H_5\cdot C\equiv N + CH_3\cdot J \rightarrow C_6H_5\cdot C\begin{matrix}NH\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + NH_3$$

In prinzipiell gleicher Weise gehen Anile („Schiffsche Basen") über in sekundäre Amine (I), Isocyansäure-ester in Säure-anilide (II)[2]), Senföle in Säure-thioanilide (III)[3]):

$$\text{I.}\quad R\cdot CH=N\cdot R' \rightarrow R\cdot CH\begin{matrix}NH\cdot R'\\ R''\end{matrix};$$

$$\text{II.}\quad CO=N\cdot C_6H_5 \rightarrow CO\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\ R\end{matrix};$$

$$\text{III.}\quad CS=N\cdot C_6H_5 \rightarrow CS\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\ R\end{matrix}$$

Bezüglich aller Einzelheiten der Grignardschen Reaktionen sei im übrigen auf die einschlägigen Kapitel dieses Handbuches, besonders auf die Abschnitte: „Organo- und Organazo-Metallverbindungen" (Bd. 4), „Hydroxylgruppe" (Bd. 3), „Aldehyde und Ketone" (Bd. 3) verwiesen[4]).

5. Calcium als Kondensationsmittel.

Calcium (unter Zusatz einer Spur *Jod*) kann häufig an Stelle von *Magnesium* für Grignardierungen angewendet werden[5]). So läßt sich z. B. Phenyljodid und Kohlendioxyd über die calcium-organischen Zwischenprodukte zu Benzoesäure kondensieren:

[1]) E. E. Blaise, C. r. *132*, 39 (1901); C. *1901*, I, 298. — Vgl. auch C. r. *132*, 478; C. *1901*, I, 724.

[2]) E. E. Blaise, C. r. *132*, 38—41 (1901); C. *1901*, I, 298.

[3]) F. Sachs und H. Loevy, B. *36*, 585 (1903); *37*, 874 (1904).

[4]) Zusammenfassende Darstellungen des Gebietes sind ferner u. a. folgende: A. Klages, Ch. Z. *29*, 19—23 (1905). — Jul. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge von Ahrens, Bd. X. u. XIII, 1905 u. 1908.

[5]) E. Beckmann, B. *38*, 905 (1905).

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot J + Ca = C_6H_5 \cdot Ca \cdot J;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot Ca \cdot J + CO_2 = C_6H_5 \cdot COOCa \cdot J;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5 \cdot COOCaJ + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + Ca\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}$$

Kapitel 7.

Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff.

I. Kondensationen unter freiwilliger Abspaltung von Stickstoff („Autokondensation").

a) *Diazomethan* reagiert mit Alkoholen, Phenolen und Carbonsäuren in der Weise, daß unter Stickstoffentwicklung eine neue Kohlenstoff-Sauerstoffverknüpfung eintritt:

$$H \cdot COOH + CH_2\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} = H \cdot COOCH_3 + N_2.$$

In ähnlicher Weise reagieren aliphatische und aromatische Aldehyde mit Diazomethan, indem ziemlich glatt und in guter Ausbeute das dem Aldehyd entsprechende Methylketon entsteht, also eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zustande kommt [1]) (vgl. S. 680):

$$R \cdot CHO + CH_2\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} = R \cdot CO \cdot CH_3 + N_2.$$

So gelangt man vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methyl-hexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methyl-isobutylketon. Zwischenprodukte der Reaktion sind wahrscheinlich Furodiazole.

Darstellung und quantitative Bestimmung von Diazomethan. *Zur Darstellung von Diazomethan*[2]) *geht man vom Methyl-urethan (Methyl-carbaminsäure-äthylester) (I) aus, führt dieses mit gasförmiger salpetriger Säure in Nitroso-methylurethan (II) über und zersetzt den Nitrosokörper mittels methyl-alkoholischer Kalilösung in Kohlendioxyd, Alkohol und Diazomethan (IV). Zwischenprodukt bei dieser Zersetzung ist methylazosaures Alkali (III)*[3]):

$$1.)\ CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH \cdot CH_3\end{matrix} \rightarrow (II.)\ CH_3 \cdot N\begin{matrix}NO\\COOC_2H_5\end{matrix} \rightarrow (III.)\ CH_3 \cdot N{=}N \cdot OK \rightarrow (IV.)\ CH_2\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$$

Die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe (vgl. 1. Bd., S. 676) werden unter Kühlung in das mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte reine Methylurethan eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Ein Raumteil des so erhaltenen rohen Nitroso-urethans wird nun in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen zusammen mit etwa 30—50 ccm reinem Äther und 1,2 Raumteilen 25%iger methylalkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbade erwärmt. Bald destilliert der gelb gefärbte Äther über. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Äther farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel etwa 50% von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan. 1 ccm Nitrosoäther liefert 0,18—0,2 g Diazoverbindung. Der Gehalt der ätherischen Lösung an Diazomethan kann leicht durch Titration

---

[1]) F. Schlotterbeck, B. *40*, 479 (1907).

[2]) H. v. Pechmann, B. *28*, 856 (1895); B. *31*, 2640 (1898).

[3]) A. Hantzsch und M. Lehmann, B. *35*, 897 (1902).

mit ätherischer Jodlösung oder aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs bestimmt werden[1]):

$$CH_2N_2\,(42) + J_2\,(252) = CH_2J_2\,(266) + N_2\,(28).$$

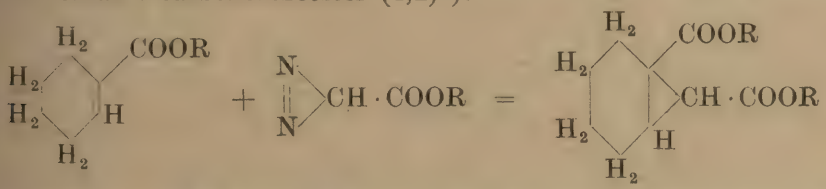
Beim Arbeiten mit Nitroso-methyl-urethan und mit Diazomethan ist wegen der toxischen Wirkung dieser Körper größte Vorsicht geboten (gutziehender Abzug!).

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens setzt man gewöhnlich zu der ätherischen Lösung des Aldehyds eine ätherische Lösung von Diazomethan und läßt die Mischung so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie farblos geworden ist.

Darstellung von Diazomethan und Acetophenon[2]) Zunächst werden 12 ccm Nitroso-methyl-urethan, ca. 480 ccm reiner Äther und 14,4 ccm 25%ige methylalkoholische Kalilösung auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erwärmt und der Äther abdestilliert. Man unterbricht die Destillation, wenn Destillationsrückstand und der übergehende Äther farblos sind; das Destillat enthält in der Regel ca. 50% der Theorie an Diazomethan[3]). Nun wird reiner, unter vermindertem Druck frisch destillierter Benzaldehyd (3,0 g) in reinem Äther gelöst, die Diazomethanlösung zugefügt und die Mischung sich selbst überlassen, bis sie farblos geworden ist; evtl. kann nach einigen Tagen noch etwas (ca. 0,5 g) Aldehyd hinzugegeben werden. Ist die Entfärbung nach 5—10 Tagen eingetreten, so wird der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 15 mm Druck im Öl- oder Metallbade fraktioniert. Die zwischen 98° und 108° übergehende Fraktion ist Acetophenon. Ausbeute 3,8 g = 97% der Theorie.

b) Durch Anlagerung von *Diazoessigester* an teilweise hydrierte Benzolderivate und folgende Stickstoffabspaltung gelingt es, zu Abkömmlingen eines kombinierten Kohlenstoffringsystems, bestehend aus einem Drei- und einem Sechs-Ring, zu gelangen.

Δ′-Tetrahydro-benzoesäureester kondensiert sich mit Diazoessigester zu Cis-Norcaran-dicarbonsäureester (1,2)[4]):



Darstellung von Cis-Norcaran-dicarbonsäure-diäthylester. — Äquimolekulare Mengen der Ausgangsstoffe werden im Ölbad unter Rückfluß auf 110—120° erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung auftritt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Das Produkt, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und getrocknet, wird im Vakuum destilliert. Aus dem Ester wird die freie Säure durch dreistündiges Kochen mit alkoholischem Kali, neben anderen Produkten, gewonnen.

II. Kondensationen unter Stickstoffabspaltung bei Gegenwart eines Kondensationsmittels.

a) Werden aromatische Diazoverbindungen mit *Kupferpulver* erhitzt, so spalten sie den Stickstoff ab, und die beiden Reste treten zusammen.

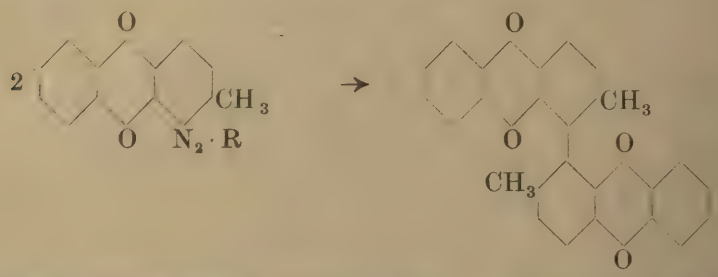
So entsteht aus Diazobenzolsulfat Diphenyl[5]):

$$2\,C_6H_5 \cdot N_2 \cdot HSO_4 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5.$$

[1]) H. v. Pechmann, B. *27*, 1889 (1894).
[2]) F. Schlotterbeck, B. *40*, 482 (1907).
[3]) H. v. Pechmann, B. *28*, 856 (1895); vgl. auch: B. *31*, 2640 (1898).
[4]) W. Braren und E. Buchner, B. *33*, 3453 (1900).
[5]) L. Gattermann, B. *23*, 1226 (1890).

Über die Umwandelung der homologen Diazoverbindungen scheint wenig bekannt zu sein.

Diazo-anthrachinone kondensieren sich zu Dianthrachinonylen[1]:



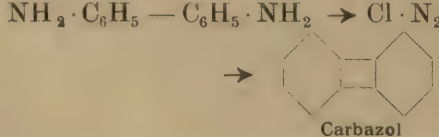
Darstellung von 2,2-Dimethyl-1,1-dianthrachinonyl. Man diazotiert 20 T. 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in 250 T. Schwefelsäure durch Zugabe von 8 T. festem Natriumnitrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 500 T. saugt man nach 3 Stunden ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. — 10 T. dieses Diazosulfats schlemmt man in 60 T. Essigsäure-anhydrid auf. Nach Zusatz von 2 T. *Kupferpulver* findet unter Erwärmung Stickstoffentwicklung statt und nach einigen Stunden scheidet sich ein Niederschlag ab. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, zersetzt das Anhydrid mit Wasser und gibt zur Entfernung unveränderten *Kupfers* verdünnte Salpetersäure hinzu. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen.

Für die Kondensation substituierter Diazobenzolderivate wird für Erzielung der besten Ausbeute folgende Vorschrift gegeben[2]):

Darstellung des 2·2′-Dinitro-biphenyl. — Man diazotiert 276 g fein gesiebtes o-Nitranilin in einem 4 l-Kolben in 2 l Wasser und 700 ccm roher Salzsäure mittels 143 g Natriumnitrit. Die vierfache Menge des Diazokörpers wird unter gehörigem Durchmischen auf 1000—1200 g (in einem geräumigen Porzellantopf befindliche) *Kupferpaste* gegossen. Letztere stellt man aus 4—5 kg krystallisiertem Kupfersulfat durch Umsetzung mit Zinkstaub und Auswaschen am Colirtuch dar. Nach genügendem Rühren sammelt man auf dem Colirtuch, verdrängt das Wasser mittels Alkohol und zieht wiederholt mit Benzol aus. Diese Benzollösung engt man ein, um derbe Krystalle des Endproduktes zu erhalten.

b) In Isodiazoverbindungen kann auf dem Wege über die *Natrium*verbindung der Diazostickstoff durch aromatische Reste ersetzt werden.

Durch innere Kondensation kann auf analoge Weise Carbazol[3]) aus 2,2′-Diamino-biphenyl dargestellt werden:



Bringt man z. B. p-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium unter wasserfreien Flüssigkeiten mit Säurechloriden zusammen, so entstehen Körper, in denen der Diazorest durch den Rest des Lösungsmittels ersetzt worden ist[4]). Der Reaktionsverlauf ist wohl folgender:

---

[1]) Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 184495, Ch. Z. *31*, R. 259 (1907).
[2]) St. v. Niementowsky, B. *34*, 3327 (1901).
[3]) Ebenda.
[4]) O. Kühling, B. *28*, 41 (1895).

I. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot ONa + R \cdot CO \cdot Cl = NaCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot O \cdot COR.$

II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot O \cdot COR + C_6H_6 = R \cdot COOH + NO_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_5 + N_2.$

Der Diazorest kann auch durch die Reste des Benzaldehyds, Acetophenons, Benzoesäureesters, Phenetols, Benzylalkohols, Pyridins, Naphtalins und Chinolins ersetzt werden [1]).

Die Arbeitsweise ist im allgemeinen die, daß die scharf getrocknete und fein gepulverte Natrium-Verbindung des Isodiazokörpers mit einem großen Überschuß der an Stelle des Diazorestes einzuführenden Verbindung übergossen und in das Gemenge unter gutem Abkühlen Acetylchlorid, oder wo es ohne Erstarren des Gemisches möglich ist, Eisessig eingetragen wird. Nach beendeter Reaktion, die in wenigen Minuten verläuft, wird der Überschuß der zweiten Komponente mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende Kondensationsprodukt durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin von der Hauptmenge der entstandenen Harze befreit und der Rückstand der Lösung in Alkohol mit Tierkohle gekocht. Beim Eingießen der filtrierten Flüssigkeit in Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt meist in Krystallen ab.

Die Ausbeuten sind bei nichtsubstituierten Verbindungen: Benzol, Pyridin usw. gut, in vielen anderen Fällen noch mangelhaft.

Diese Kondensation ist auch ohne Zusatz von Säurechlorid durch einfaches Lösen der Isodiazoverbindung in Benzol und dreitägiges Stehenlassen erreicht worden [2]).

Kapitel 8.

Kondensation unter Abspaltung von Schwefel.

Senföle können durch *Kupfer* entschwefelt werden. Man erhält durch innere Kondensation über die Isoninitrilverbindungen, die sich sofort umlagern, die wichtigen Nitrile. So entsteht z. B. aus Phenyl-senföl Benzonitril [3]):

$$C_6H_5 \cdot N{=}C{=}S + 2\,Cu = Cu_2S + \left[C_6H_5 \cdot N{\equiv}C \xrightarrow{\text{Umlagerung}}\right] C_6H_5 \cdot C{\equiv}N.$$

Mit Thioharnstoffen verläuft die Reaktion ähnlich, doch sind die Ausbeuten schlecht.

Darstellung von Benzonitril aus Phenylsenföl. — Man erhitzt Phenylsenföl mit viel überschüssigem *Kupferpulver* unter Rückfluß im Ölbade. Die Reaktion beginnt bei 180—200°. Das *Kupfer* schwärzt sich, und es tritt der Geruch des Cyanphenyls auf. Nach 1 Stunde wird destilliert. Bei 191° geht Benzonitril über. Cyanphenyl kann durch 2—3stündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 200—220° quantitativ in Benzonitril umgelagert werden.

Kapitel 9.

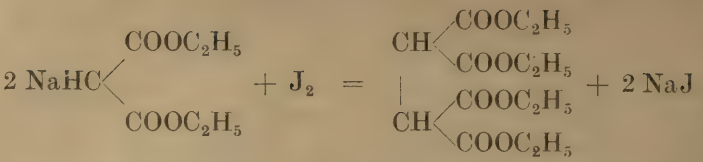
Kondensation unter Abspaltung von Metall.

1. Jod oder Brom als Kondensationsmittel.

Zwei Moleküle Natrium-malonester oder seiner Monoalkylderivate lassen sich durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verketten, wenn man auf sie *Jod* einwirken läßt (vgl. auch Kap. 18, S. 735):

---

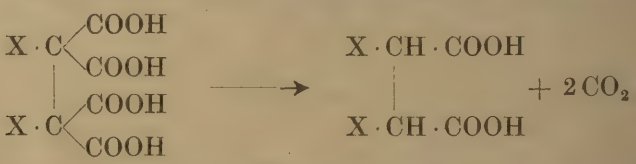
[1]) **O. Kühling**, B. *28*, 523 (1895); B. *29*, 165 (1896).
[2]) **Eug. Bamberger**, B. *28*, 403 (1895).
[3]) **W. Weith**, B. *6*, 212 (1873); B. *7*, 722 (1874).



Natrium-malonsäureester — Äthan-tetracarbonsäure-äthylester

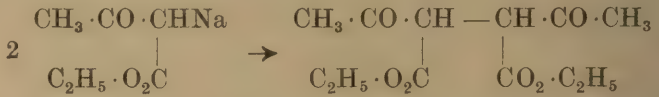
Darstellung von Äthan-tetracarbonsäure-ester[1]. 2,3 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst, zur erkalteten Lösung 16 g Malonsäureester zugefügt und die klare Flüssigkeit mit absolutem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann werden 12,7 g *Jod*, in absolutem Äther gelöst, unter Umschütteln zufließen gelassen. Hierauf wird durch Wasser das Jodnatrium entzogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, dann geschieden, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrt zu farblosen Prismen von reinem Äthan-tetracarbonsäure-ester. Ausbeute: nahezu quantitativ.

Diese Reaktion, die eine umgekehrte Wurtzsche Synthese vorstellt (siehe dort), führt allgemein zu Tetracarbonsäuren, die unter Kohlendioxydabspaltung leicht in Dicarbonsäuren übergehen:



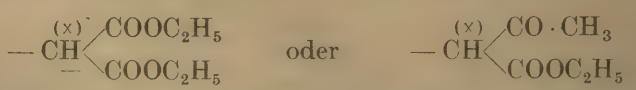
Analoge Synthesen lassen sich mit den Natriumverbindungen von β-Ketosäureestern ausführen, z. B. mit Natracetessigester.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung dieses Körpers *Jod* hinzu, so findet momentan eine reichliche Natriumjodidabscheidung statt, und es bildet sich Diacetbernsteinsäureester[2]).



Von Interesse ist diese Methode ferner für die Darstellung ringförmiger Verbindungen aus offenen.

Stehen an zwei Stellen einer Kette Natriumatome an Kohlenstoff gebunden, so können diese durch *Halogen* (innere Kondensation) entzogen oder mit zweifach halogenierten Verbindungen kondensiert werden (vgl. Kap. 11, S. 655 ff.: „Acetessigestersynthesen" und „Malonestersynthesen"). Man geht also von Körpern aus, die zweimal die Gruppe



enthalten, ersetzt das mit einem Kreuz bezeichnete Wasserstoffatom durch Natrium und fügt *Brom* oder *Jod* hinzu.

Butan-tetracarbonsäureester bzw. dessen Na-Verbindung führt z. B. zum Cyclobutan-tetracarbonsäureester[3]):

---

[1]) C. A. Bischoff und Rach, B. *17*, 2781 (1884).
[2]) Vgl. E. Fischer, Anleitg. z. Darst. org. Präp., (1905), S. 41.
[3]) W. H. Perkin, B. *19*, 2041 (1886).

$$\begin{matrix} CH_2 - CNa\,(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 - CNa\,(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,Br = \begin{matrix} CH_2 - C\,(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 - C\,(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,NaBr$$

Darstellung von Cyclobutan-tetracarbonsäure-ester. — Zu einer Lösung von 21 g Butan-tetracarbonsäureester in etwa 100 g reinem Äther gibt man eine mit Äther versetzte Lösung von 3 g Natrium in möglichst wenig Alkohol und läßt zur völligen Ausscheidung der Na-Verbindung etwa 5 Minuten stehen. Unter Umrühren und Abkühlen gibt man 10 g *Brom* tropfenweise hinzu. Die letzten Tropfen müssen der Lösung eine andauernde schwach gelbe Färbung erteilen. Nach 1 Stunde gibt man Wasser hinzu, hebt die ätherische Lösung ab und verdunstet. Der Ester bleibt als farbloser Sirup zurück. Man kocht mit 16 g Kali in wenig Alkohol etwa 8 Stunden am Rückflußkühler, dunstet ab, neutralisiert mit Essigsäure, fällt mit essigsaurem Blei und zersetzt das Bleisalz der Säure mit Schwefelwasserstoff. Die filtrierte Lösung wird über Schwefelsäure im Vakuum eingeengt und man erhält die freie Säure.

Natürlich kann man auch höhere Polycarbonsäuren auf diese Weise zur Kondensation bringen, sofern sie nur die Gruppe $-CH\,(CO_2C_2H_5)_2$ enthalten (vgl. Stoermer, „Oxydation", Bd. 2, S. 89).

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß häufig *Brom* bei derartigen Kondensationen besser wirkt als *Jod* (siehe obiges Beispiel).

2. Ferricyankalium als Kondensationsmittel.

Eine wichtige Kondensation, die sich unter Abspaltung von Kupfer vollzieht, ist die Bildung von o-Dinitro-diphenyl-diacetylen, das wegen seiner nahen Beziehung zum Indigotin von Interesse ist, aus der Kupferverbindung des o-Nitrophenyl-acetylens durch Kondensation mittels *Ferricyankali*[1]):

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots CCu \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C - C \vdots C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

(vgl. Stoermer, „Oxydation", Bd. 2, S. 92/93).

Darstellung von o-Dinitro-diphenyl-diacetylen. — Man löst 1 T. o-Nitro-phenylacetylen in viel Alkohol und fällt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Diese Kupferverbindung verteilt man noch feucht in einer Lösung von 2,25 T. *Ferricyankalium* und 0,38 T. Kali in 9 T. Wasser, läßt wenigstens 24 Stunden bis zum Verschwinden der roten Färbung stehen, wäscht den grünbraunen Niederschlag aus und extrahiert nach dem Trocknen mit Chloroform.

Die Kupferverbindung des Allylens führt zum Dimethyl-diacetylen[2])

$$CH_3 \cdot C \equiv CCu \rightarrow CH_3 \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot CH_3.$$

Diacetylenverbindungen lassen sich nach der gleichen Methode zu Tetraacetylenen weiterkondensieren.

Diacetylen-dicarbonsäure z. B., nach obiger Arbeitsweise behandelt, ergibt Tetraacetylen-dicarbonsäure[3]):

$$HOOC \cdot C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - COOH.$$

[1]) A. Baeyer, B. *15*, 51 (1882).
[2]) G. Griner, C. r. *105*, 283 (1887); B. *20*, R. 564 (1887).
[3]) A. Baeyer, B. *18*, 2271 (1885).

Zweiter Abschnitt:

Kondensation unter Abspaltung anorganischer Verbindungen.

Kapitel 10.

Kondensation unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Über Kondensationen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen, liegt eine außerordentliche Fülle von Literaturangaben vor, von denen hier nur einige typische Beispiele Erwähnung finden können.

In einzelnen Fällen tritt Halogenwasserstoff bei Kondensationsprozessen freiwillig aus („Autokondensation"), *meistens ist aber ein Zusatz chemischer Agenzien notwendig, die halogenwasserstoffabspaltend wirken.* Die hierfür in Betracht kommenden Kondensationsmittel sind hauptsächlich *Alkalien, Metalle (Zink), Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chlorzink, Phosphoroxychlorid und Kupferchlorür* (vgl. Kap. 3, S. 567 ff. und Tabelle 3, S. 739).

I. Kondensation unter freiwilliger Abspaltung von Halogenwasserstoff (Autokondensationen).

a) Durch Umsetzung von Benzotrichlorid mit Phenol gelangt man zu den für die Farbstoffchemie wichtigen Triphenylmethankörpern nach folgendem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2\,C_6H_5 \cdot OH = Cl \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_5) + 2\,HCl$$

Dieses tertiäre Chlorid (I) zersetzt sich mit Wasser zu dem entsprechenden Carbinol (II), das dann unter freiwilliger Wasserabspaltung in den p-chinoïden Farbstoff Benzaurin (III) übergeht:

$$\text{I. } Cl \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_5) \longrightarrow \text{II. } OH \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_5) \longrightarrow \text{III. } C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4{=}O)(C_6H_5)$$

Darstellung von Benzaurin[1]. 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Phenol werden in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung unter stetem Umrühren erwärmt; wenn die Reaktion zu heftig zu werden beginnt, wird die Wärmezufuhr zeitweilig unterbrochen. Die Schmelze wird in heißes Wasser eingetragen, das Phenol durch einen Wasserdampfstrom abgeblasen, der Rückstand nach dem Erkalten gepulvert und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit erwärmt, die das Benzaurin aufnimmt und ein gelbes Harz ungelöst läßt. Zersetzt man nun die farblose Bisulfitlösung durch Kochen mit Salzsäure, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, so scheidet sich das Benzaurin in harten metallglänzenden Krusten ab.

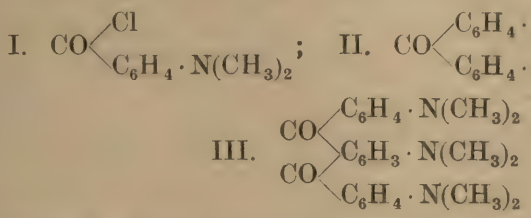
Ähnlich reagiert Benzotrichlorid mit Resorcin[2], mit Kresolen, Naphtolen, Brenzkatechin, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol usw.[3]

---

[1]) O. Döbner, B. *12*, 1463 (1879); A. *217*, 227 (1883).
[2]) O. Döbner, B. *13*, 610 (1880); A. *217*, 234 (1883).
[3]) O. Döbner, B. *13*, 613 (1880).

Über die anloge Reaktion von Benzotrichlorid mit aromatischen Aminen siehe weiter unten (unter Chlorzink S. 641).

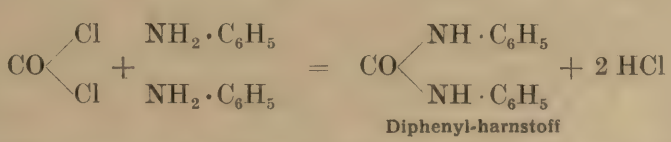
b) Carbonylchlorid (Phosgen) kondensiert sich unter freiwilliger Halogenwasserstoffabspaltung mit tertiären aromatischen Aminen. So entsteht z. B. aus Phosgen und Dimethylanilin — eine Reaktion, die bald nach ihrer Entdeckung durch Michler auch Eingang in die Technik fand — zunächst das Chlorid der p-Dimethylamino-benzoesäure[1]) (I), sodann, unter Wiederholung des Vorganges mit einem zweiten Molekül des Amins, Tetramethyl-p-diamino-benzophenon[2]) („Michlers Keton") (II); nebenher bildet sich Hexamethyltriamino-dibenzoyl-benzol[2]) (III):



Darstellung von Michlers Keton[3]). In eine abgewogene Menge von Dimethylanilin wird unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgengas eingeleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist. Dann wird die Masse mit Wasser ausgekocht; das ungelöst bleibende Keton wird schließlich durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge, endlich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Auf ähnliche Weise führt Kohlenstoffsulfochlorid zu den analogen Thioketonen.

Es sei hervorgehoben, daß nur tertiäre Amine diese Kernsynthesen ermöglichen; primäre und sekundäre Amine kondensieren sich, wie hier nebenbei bemerkt sei, mit Kohlenstoffoxy- bez. -sulfochlorid zu substituierten Harnstoffen, indem das Halogen in diesen Fällen nicht in den Kern, sondern in die Amidgruppe eingreift („Kondensation im weiteren Sinne"):



Diphenyl-harnstoff

In analoger Weise wie Phosgen reagieren auch andere Säurechloride mit Dimethyl-anilin; z. B.: das Chlorid der Äthyl-oxylsäure unter Bildung von Dimethylamino-phenyl-glyoxylsäure[4]) (I); Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoyldimethyl-anilin[5]) (II); Phtalsäurechlorid unter Bildung des Phtaleins des Dimethyl-anilins[6]) (III):

[1]) W. Michler, B. *9*, 400 (1876).
[2]) W. Michler, B. *9*, 716 (1876).
[3]) W. Michler und Ch. Dupertuis, B. *9*, 1899 (1876).
[4]) W. Michler und U. Hanhardt, B. *10*, 2081 (1877).
[5]) W. Michler und Ch. Dupertuis, B. *9*, 1901 (1876).
[6]) O. Fischer, B. *9*, 1753 (1876).

II. $2\,C_6H_5\cdot CO\cdot Cl \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$;

III. $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot Cl \\ CO\cdot Cl \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ CO-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$

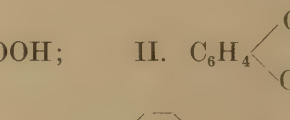
Ein Zusatz kleiner Mengen *Zinkstaub* erleichtert die letztgenannte Reaktion.

c) Die Carboxylierung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe gelingt durch Kondensation derselben mit Kohlenoxychlorid oder besser mit Oxalylchlorid[1]) (siehe auch Friedel-Craftssche Reaktion, S. 642ff.). Anthracen und Oxalylchlorid führen zur meso-Anthroësäure (Ausbeute 70—80% vom Anthracen)[2]):

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 + (COCl)_2 + H_2O = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} C\cdot COOH \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 + 2\,HCl + CO$$

Gleiche Versuche wurden mit Kohlenwasserstoffen, die gewisse leichter bewegliche (bei der Oxydation auch leichter durch Sauerstoff ersetzbare) Wasserstoffatome enthalten, angestellt, z. B. mit Fluoren, Inden, Acenaphten, Phenanthren, Reten, Chrysen, die sämtlich Monocarbonsäuren ergaben, z. B.: Fluoren-carbonsäure (I), Inden-carbonsäure (II), Acenaphten-carbonsäure (III):

I. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot COOH$; II. $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot COOH$;

III. 

Carboxylierung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe. — Man benutzt zu dieser Reaktion Einschmelzrohre, füllt sie mit je 2—3 g des Kohlenwasserstoffes und dem 2½fachen Gewicht desselben an Oxalylchlorid und erhitzt etwa 16 Stunden auf 160 bis 170° (Anthracen nur 8—10 Stunden; Acenaphten nur auf 140—145°). In den Röhren herrscht starker Druck. Etwa unverändertes Oxalylchlorid läßt sich nach dem Öffnen durch Abdestillieren zurückgewinnen. Nach schnellem Verdunsten des noch anhaftenden Oxalylchlorids an der Luft läßt sich die Carbonsäure mit, womöglich kalter, Sodalösung entziehen, da warme, namentlich kaustische Alkalilösungen, leicht etwas harzige Substanzen mit ausziehen. Die Säuren lassen sich meist gut aus Benzol umkrystallisieren.

d) Fluoren und Benzophenonchlorid lassen sich durch einfaches Erhitzen zu Biphenylen-diphenyläthylen[3]) kondensieren:

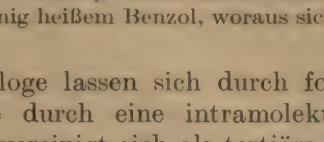
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + Cl_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCl$$

---

[1]) H. Staudinger, B. *41*, 3558 (1908).
[2]) C. Liebermann und M. Zsuffa, B. *44*, 274 (1911).
[3]) V. Kaufmann, B. *29*, 73 (1896).

Darstellung von Biphenylen-diphenyl-äthylen. — Man vermischt die Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, erhitzt im Paraffinbad allmählich, bis die Temperatur auf 320—330° gestiegen ist, und hält etwa 10 Minuten auf dieser Temperatur; dann hat die zuerst heftige Salzsäureentwicklung ganz aufgehört. Die erkaltete Schmelze löst man in wenig heißem Benzol, woraus sich nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt abscheidet.

e) Pyridinhomologe lassen sich durch folgende interessante Kondensation gewinnen, die durch eine intramolekulare Umlagerung zustandekommt: Das Pyridin vereinigt sich als tertiäre Base mit Jodalkylen zu Ammoniumjodiden:



Wenn diese unter starkem Druck erhitzt werden, wandert das Alkyl vom Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kerns, und zwar so, daß es immer die α- oder γ-Stellung, niemals aber die β-Stellung zum Stickstoff einnimmt[1]):

Aus dem entstandenen jodwasserstoffsaurem Alkyl-pyridin wird durch Neutralisation die freie Base gewonnen.

II. Kondensation unter Halogenwasserstoffabspaltung mittels Reagenzien.

1. Die Entziehung von Halogenwasserstoff durch Alkalien.

a) Nach der **Reimerschen Aldehydsynthese** kondensieren sich Phenole *in alkalischer Lösung* beim Erwärmen mit Chloroform unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von Oxyaldehyden; z. B. entsteht das Natriumsalz des o-Oxy-benzaldehyds (Salicylaldehyds) und gleichzeitig des p-Oxy-benzaldehyds aus Phenol nach folgender summarischen Gleichung[2]):

$$C_6H_5 \cdot OH + CHCl_3 + 4\,NaOH = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix} + 3\,NaCl + 3\,H_2O,$$

die man sich in folgende Phasen zerlegt denken kann:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot OH + Cl \cdot CHCl_2 + NaOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHCl_2\end{matrix} + NaCl + H_2O;$$

das entstehende Oxybenzalchlorid reagiert dann mit dem überschüssigen *Alkali*:

$$\text{II. } C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHCl_2\end{matrix} + 2\,NaOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + 2\,NaCl + H_2O$$

[1]) A. Ladenburg, B. *16*, 1410 (1883); vgl. auch J. Schmidt, „Pflanzenalkaloide", Vlg. Frd. Enke, Stuttgart (1900).

[2]) K. Reimer und Ferd. Tiemann, B. *9*, 423, 824 (1876).

Diese Methode läßt sich recht verallgemeinern. Es liefern so auch Kresole Oxy-tolylaldehyde[1]):

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH + CHCl_3 + 4\,NaOH = C_6H_3(CH_3)(ONa)(CHO) + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

Sie läßt sich auch ausdehnen auf mehrwertige Phenole, wie Resorcin[2]) und Hydrochinon[3]), und auf Oxysäuren nebst deren Substitutionsprodukten[4]), sofern sie nur eine zum Hydroxyl unbesetzte o- oder p-Stellung enthalten.

Aus Salicylsäure z. B. erhält man durch Kondensation mit Chloroform o-Aldehydo-salicylsäure:

$$C_6H_4(OH(2))(COOH(1)) \rightarrow C_6H_3(OH(2))(COOH(1))(CHO(6))$$

Die Arbeitsweise ist fast stets die gleiche.

Darstellung von Salicylaldehyd[5]). — Man löst z. B. 10 T. Phenol in 20 T. Natriumhydrat, das in 30—35 T. Wasser gelöst ist, und erwärmt am Rückflußkühler. Zu der siedenden Flüssigkeit läßt man allmählich 15 T. Chloroform unter Schütteln hinzufließen. Die Lösung färbt sich zuerst blau- oder rot-violett und zuletzt tiefrot. Nach beendeter, anfangs heftiger Reaktion siedet man noch etwa ½ Stunde und gibt verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Man treibt dann mit Wasserdampf über oder äthert sofort aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natriumbisulfit und regneriert aus der wasserlöslichen Bisulfitverbindung des Aldehyds diesen durch Zersetzen mit Schwefelsäure.

b) Ganz analog der Reimerschen Aldehydsynthese setzen sich *alkalische Lösungen* von Phenolen mit Tetrachlorkohlenstoff unter Austritt von Halogenwasserstoff zu den Alkalisalzen von **Oxycarbonsäuren** um[6]):

$$C_6H_5 \cdot OH + CCl_4 + 5\,KOH = C_6H_4(OH)(COOK) + 4\,KCl + 3\,H_2O$$

Über diese Synthese vgl. das Kapitel: Die Carboxylgruppe (Bd. 3).

c) Unterwirft man Toluole, die in der Seitenkette ein Halogenatom und im Kern saure Reste wie $-NO_2$, $-CN$ usw. tragen, der Kondensation durch *Alkali* oder *Cyankali*, so spaltet sich Halogenwasserstoff ab, und man gelangt zu Stilbenderivaten (Selbstkondensation):

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 2\,HCl.$$

Darstellung von p-Dinitro-stilben[7]). Eine warme Lösung von p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol wird in überschüssige wäßrige *Kalilauge* eingegossen, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt; dieser wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit etwas gewöhnlichem Alkohol ausgekocht, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

---

[1]) Ferd. Tiemann und C. Schotten, B. *11*, 767 (1878).
[2]) Ferd. Tiemann und A. Parrisius, B. *13*, 2354 (1880).
[3]) Ferd. Tiemann und K. Köhler, B. *14*, 1976 (1881).
[4]) Ferd. Tiemann und K. L. Reimer, B. *10*, 1562 (1877).
[5]) K. Reimer und Ferd. Tiemann, B. *9*, 423, 824 (1876).
[6]) K. L. Reimer und Ferd. Tiemann, B. *9*, 1285 (1876); G. Hasse, B. *10*, 2186 (1877).
[7]) J. Strakosch, B. *6*, 328 (1873); K. Elbs und F. Bauer, J. pr. *34*, 343 (1886).

Die analoge Darstellung von o-Dinitro-stilben[1]) verläuft nur mit einer Ausbeute bis zu 50% der Theorie. Es entstehen gleichzeitig zwei geometrisch Isomere.

d) Auch Ketone setzen sich bei Anwesenheit von *Ätzalkali* mit Halogenalkylen um, und es gelingt z. B. im Acetophenon oder Aceton der Reihe nach die Wasserstoffatome durch Alkyl zu ersetzen[2]):

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$;

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ bis $\rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

Darstellung von Äthylphenyl-keton. — Man erhitzt Acetophenon mit wenig mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und 3¾ Mol. gepulvertem *Ätzkali* im Einschmelzrohr 6—10 Stunden lang auf 100°. Nach Zusatz von Wasser fraktioniert man das abgeschiedene, mit Chlorcalcium getrocknete Öl.

e) Verbindungen, welche die Gruppierung $-CO \cdot CH_2 \cdot CO-$ enthalten (Malonsäureester, 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketone usw.), lassen sich unter Salzsäureabspaltung mit Acylchloriden kondensieren. Als Kondensationsmittel wird *Alkalicarbonat* benutzt[3]).

Aus Acetessigester und Benzoylchlorid erhält man sehr leicht den C-monobenzoylierten Acetessigester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + K_2CO_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5 \cdot CO) \cdot COOC_2H_5 + KCl + KHCO_3.$$

Darstellung von C-Benzoyl-acetessigester. — Man löst den Ester in dem zehnfachen Gewicht trockenen Äthers, erwärmt mit soviel *Alkalicarbonat*, daß nach der Gleichung saures Alkalicarbonat entsteht, und läßt die berechnete Menge Benzoylchlorid allmählich zutropfen. Nach mehrstündigem Erwärmen destilliert man den Äther ab, fügt zum Rückstande Wasser und saugt die ungelöste Substanz ab.

Diese Methode läßt sich besonders auch für Acylierung von Alkoholen, Phenolen und Aminen verwenden.

2. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Natriumamid.

a) Die oben erwähnte direkte Alkylierung der Ketone durch Behandlung derselben mit gepulvertem *Kali* und Alkylhaloiden, läßt sich glatter und schon in der Kälte mit *Natriumamid* durchführen. Besonders empfehlenswert ist dieses Kondensationsmittel, speziell bei diesem Beispiel, wenn es gilt, die Reaktion nur bis zum Monoalkylderivat[4]) zuzulassen. Ganz läßt sich die Bildung des Dialkylderivates allerdings auch so nicht vermeiden.

Acetophenon und Äthylchlorid ergibt unter folgenden Bedingungen in der Hauptsache Monoäthyl-acetophenon:

$$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Darstellung von Monoäthyl-acetophenon. — Man löst Acetophenon und Äthyljodid zu gleichen Molekülen in dem mehrfachen Volumen trocknen Äthers und versetzt allmählich mit der berechneten Menge (1 Mol.) *Natriumamid*. Es tritt bei jedesmaligem

[1]) C. A. Bischoff, B. *21*, 2071 (1888).
[2]) J. U. Nef, A. *310*, 318 (1900).
[3]) L. Claisen, B. *27*, 3182 (1894).
[4]) L. Claisen, B. *38*, 697 (1905); vgl. auch Haller, C. r. *138*, 1139 (1904).

Eintragen des letzteren lebhafte Ammoniakentwicklung und leichtes Aufsieden des Äthers ein. Nach 24stündiger Einwirkung behandelt man mit Wasser und isoliert das entstandene Produkt aus dem Äther. Durch mehrmaliges Rektifizieren gelingt es, den Hauptbestandteil, das Monoäthyl-acetophenon, von den Beimengungen zu trennen.

Analog dient die Methode z. B. auch zur Benzylierung von Ketonen.

b) Die Kondensation von Ketonen und Monochlor-essigester mittels *Natriumamid* führt zu β-dialkylierten Glycidsäureestern. Mit Acetophenon setzt sich Chloressigester z. B. sehr glatt zu β-Phenyl-methyl-glycidsäure-äthylester um[1]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + ClCH_2 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot \underbrace{C(CH_3) - CH}_{O} \cdot COOC_2H_5 + HCl.$$

Äthyl-phenylketon liefert β-Phenyl-äthyl-glycidsäureester:

$$C_6H_5 \cdot \underbrace{C(C_2H_5) - CH}_{O} \cdot COOC_2H_5.$$

Den Verlauf der Reaktion wird man sich wie folgt zu denken haben:

1. Anlagerung des *Natriumamids* an das Keton zu:

$$C_6H_5 \cdot C(CH_3)\begin{cases} ONa \\ NH_2 \end{cases};$$

2. Kondensation dieses Additionsproduktes mit Chloressigester unter Austritt von Ammoniak:

$$C_6H_5 \cdot C(CH_3)(ONa) \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5 + NH_3;$$

3. Abspaltung von Chlornatrium:

$$C_6H_5 \cdot \underbrace{C(CH_3) - CH}_{O} \cdot COOC_2H_5 + NaCl.$$

Darstellung von β-Phenyl-äthyl-glycidsäureester. — Man löst 100 g des Ketons und 102 g Chloressigester in 200 ccm trockenem Äther in einem Kolben mit Rückflußkühler und setzt allmählich (3 Stunden) 38 g *Natriumamid* zu. Nach 2½ Tagen gießt man die Mischung auf Eis und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Die Auszüge werden mit Pottasche getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Die Hauptmenge destilliert unter 13—15 mm Druck bei 140—160°. Ausbeute: 73%.

3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Metalle. (Zinckesche Synthese.)

(Vgl. Kapitel „Katalyse".)

a) Läßt man auf ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Benzylchlorid *Zinkstaub* einwirken, so entsteht unter lebhafter Salzsäureentwicklung Diphenylmethan[2]):

$$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Ähnlich wie *Zink* wirkt gelegentlich *Kupfer*, *Silber*, *Aluminium*, *Eisen*.

Nach derselben Methode läßt sich auch z. B. Diphenyl-essigsäure synthetisch darstellen[3]):

---

[1]) L. Claisen, B. *38*, 702 (1905).

[2]) Th. Zincke, A. *161*, 93 (1872); vgl. auch A. *159*, 373 (1871).

[3]) R. Symans und Th. Zincke, A. *171*, 123 (1874).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot COOH + C_6H_6 \;=\; \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot COOH + HBr$$

Phtalsäurechlorid kondensiert sich mit Benzol und dessen Derivaten beim Erhitzen mit *Zinkstaub* unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Anthrachinonen[1]):

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} + C_6H_6 \;=\; C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 2\,HCl$$

Neben der analogen Kondensation zwischen Phtalsäure-anhydrid und Benzolderivaten ist dies die einzige methodische Synthese der Anthracenreihe.

Erhitzt man Benzoylchlorid mit dem 1½fachen der theoretischen Menge Naphtalin und läßt einen kleinen *Zinkstreifen* in das Gemisch eintauchen, so gelangt man zu Naphtylketonen[2]).

Im allgemeinen ist aber die Zinckesche Synthese durch diejenige von Friedel-Crafts (S. 642ff.) fast ganz in den Hintergrund gedrängt worden.

Zur Theorie der Zinckeschen Synthese sei erwähnt, daß man annimmt, es bilde sich primär *Zinkchlorid*, das dann die Kondensation bewirkt (vgl. Entziehung von Halogenwasserstoff durch *Zinkchlorid*, S. 569 u. 640ff).

b) Bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffen nach der Zinckeschen Methode läßt sich der *Zinkstaub* durch kleine Mengen *amalgamierten Aluminiums*[3]) ersetzen.

Darstellung von Diphenylmethan. — Man übergießt 0,5 g des *Amalgams* mit 65 ccm Benzol und läßt zu der unter Rückflußkühler befindlichen Flüssigkeit 30 g Benzylchlorid innerhalb einer Stunde zufließen. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst und es entweicht Chlorwasserstoff. Man erwärmt schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und gewinnt das Diphenylmethan in der gewöhnlichen Weise.

c) Es hat sich in einigen Fällen gezeigt, daß die Verwendung von *Eisenfeile* (das wohl als *Eisenchlorid* wirkt) Kondensationen herbeiführt, die weder durch *Zink* noch durch *Chlorzink* bewirkt werden können[4]).

Will man eine Vereinigung von Benzotrichlorid und der Phenylgruppe eines Phenylamins, z. B. Anilin, bewerkstelligen:

$$C_6H_5\cdot CCl_3 + 2\,C_6H_5\cdot NH_2 \;=\; C_6H_5\cdot C(Cl)\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix} + 2\,HCl,$$

so verfährt man zweckmäßig nach folgendem Beispiel, welches allerdings, da anwesendes Nitrobenzol oxydierend wirkt, zur entsprechenden Carbinolverbindung führt:

$$C_6H_5\cdot C(Cl)\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5\cdot C(OH)\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix}$$

Darstellung von Diamino-triphenyl-carbinol. — Man erhitzt Anilin-chlorhydrat (40 T.), Nitrobenzol (45 T.), Benzotrichlorid (40 T.) und *Eisenfeile* (5 T.) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler 3—4 Stunden auf 180°. Es bildet sich unter Chlorwasserstoffentwicklung ein blauvioletter Farbstoff. Die tiefgefärbte Masse gießt man in heißes Wasser und entfernt durch Wasserdampfdestillation das unveränderte Nitrobenzol. Die Flüssigkeit säuert man hierauf mit Salzsäure schwach an und kocht mehrmals

---

[1]) J. Piccard, B. *7*, 1785 (1874).

[2]) O. Kegel, A. *247*, 180 (1888); vgl. auch K. Elbs und G. Steinicke, B. *19*, 1965 (1886).

[3]) H. R. Hirt und J. B. Cohen, B. *28*, R. 921 (1895); Soc. *1895*, I, 826—829.

[4]) O. Döbner, A. *217*, 242 (1882).

mit angesäuertem Wasser aus. Es bleibt Azodiphenylblau zurück ($C_{18}H_{15}N_3$). Den wässerigen Auszug engt man ein; es scheidet sich der Farbstoff ab, was man durch Zusatz von Kochsalz vollendet. Beigemengtes Benzenyl-diphenylamidin wird durch Umfällen aus angesäuertem Wasser mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol entfernt.

4. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Zinkchlorid.

a) Läßt man Säurechloride auf Phenole einwirken, so wird unter Salzsäureentwicklung zunächst der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch das Säureradikal substituiert, und es bilden sich also aromatische Säureester, z. B. aus Benzoylchlorid und Phenol Phenylbenzoat (I) (vgl. den Abschnitt: „Carboxylgruppe", Bd. 3); läßt man mit diesen Estern ein zweites Molekül Säurechlorid bei Gegenwart von *Chlorzink* reagieren, so wird jetzt Kernwasserstoff (in Parastellung) substituiert, und es entstehen Ketonester (II), die beim Verseifen (Kochen mit alkoholischem Kalihydrat) in die freien Oxyketone, z. B. p-Benzoyl-phenol (III), übergehen[1]):

I. $C_6H_5 \cdot OH + Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl$;

II. $C_6H_5 \cdot COCl + C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl$;

III. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_5 \cdot COOH$.

Die Reaktion hat allgemeinere Gültigkeit; auch mehratomige Phenole einerseits und Fettsäurechloride (z. B. Acetylchlorid) andererseits lassen sich so miteinander kondensieren[2]). Resorcin und Hydrochinon gestatten die Substitution zweier Wasserstoffatome durch Benzoylgruppen[3]).

Auch mittelst Benzo-trichlorid lassen sich Phenole benzoylieren; man wendet dann *Zinkoxyd* als salzsäurebindendes Mittel an (vgl. auch oben, S. 639)[4]):

$$2C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2C_6H_5 \cdot OH + 3ZnO = 2C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH + 3ZnCl_2 + H_2O.$$

b) Auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf aromatische Carbonsäuren[3]) wird zunächst der Hydroxylwasserstoff durch den Säurerest substituiert, indem unter Salzsäureentwicklung Säure-anhydride entstehen (I); bei weiterer Einwirkung des Säurechlorids in Gegenwart von *Chlorzink* erfolgt sodann von neuem Salzsäureabspaltung, und es tritt das Säureradikal in Metastellung in den Kern (II), z. B.:

I. $C_6H_5 \cdot COOH + Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO - O - CO \cdot C_6H_5 + HCl$;

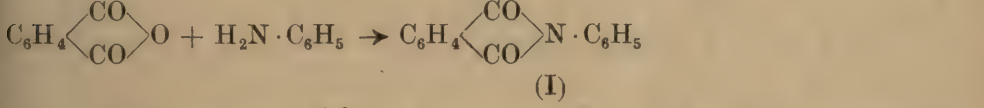
II. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2C_6H_5 \cdot COCl = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2HCl$

Darstellung von m-Benzoyl-benzoësäure[3]). — Man erhitzt 1 Mol. Benzoësäureinhydrid mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben am Paraffinbade auf 180—200° und hält durch Zusatz kleiner Mengen (etwa je 1 g) *Zinkchlorid* eine kontinuierliche Chlorwasserstoffentwicklung, die freiwillig nicht eintritt, aufrecht. Sobald Chlorzinkzugabe keine weitere Salzsäurebildung mehr hervorruft (in ca. 8 Stunden), ist die Reaktion beendet. Durch Eingießen der warmen Schmelze

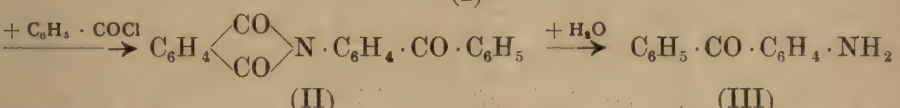
[1]) O. Döbner, A. *210*, 249 (1881).
[2]) O. Döbner und W. Stackmann, B. *11*, 2268 (1878).
[3]) O. Döbner, A. *210*, 278 (1881).
[4]) O. Döbner und W. Stackmann, B. *9*, 1918 (1876).

in einen großen Überschuß heißen Wassers verseift man die gebildeten Anhydride, sowie unzersetztes Benzoylchlorid und treibt die Benzoësäure mit Wasserdampf ab. Die Benzoyl-benzoësäure bleibt zurück und krystallisiert beim Erkalten aus.

c) In ähnlicher Weise wird bei der Einwirkung von Säurechloriden auf primäre aromatische Basen[1]) zunächst der Wasserstoff der Aminogruppe durch den Säurerest substituiert, und zwar zumeist nur das eine Wasserstoffatom. Zur Einführung des Säureradikals in den Kern, also zur Darstellung von Aminoketonen geht man zweckmäßig von einem Säure-anilid aus, in welchem beide Wasserstoffatome der Aminogruppe ersetzt, also dem Angriff des Säurechlorids entzogen sind. Für diesen Zweck erweist sich als ganz besonders geeignet das Anilid der Phtalsäure: das von Laurent und Gerhardt[2]) entdeckte Phtal-anil (I), das sich einfach durch Destillieren eines Gemisches von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Anilin herstellen läßt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dieses Anil erhält man das p-benzoylierte Anil (II), das beim Kochen mit alkoholischem Kali in p-Benzoyl-anilin (III) übergeht:



(I)

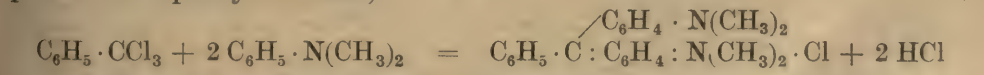


(II) (III)

Darstellung von p-Benzoyl-anilin[3]). — Man erwärmt 75 g Phtalanil (1 Mol.) und 50 g Benzoylchlorid (1 Mol.) in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben im Paraffinbade auf 180° und setzt dem (an sich nicht reagierenden) Gemisch etwa 1 g trocknes, gepulvertes *Chlorzink* hinzu. Die lebhaft einsetzende, alsbald nachlassende Entwicklung von Chlorwasserstoff erhält man durch erneuten Zusatz von *Chlorzink* in Gang; die Reaktion ist nach 10—12 Stunden vollendet. Das entstandene Phtalyl-benzoyl-anilid wird nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einige Stunden am Rückflußkühler mit alkoholischen Kalium gekocht, der Alkohol dann verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich die freie Base krystallinisch ausscheidet, während das phtalsaure Kalium in Lösung geht.

Diese Darstellungsmethode von primären Amino-ketonen hat deshalb Bedeutung, weil man diese Körperklasse nicht leicht aus den tertiären Amino-ketonen (die aus Säurechloriden und tert. aromatischen Basen, wie Dimethyl-anilin ohne weiteres entstehen; siehe oben, S. 633) durch Entalkylierung darstellen kann.

d) Aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin bildet sich in Gegenwart von *Chlorzink* beim Erwärmen Malachitgrün das Chlorid des Tetramethyl-p-diamino-triphenylcarbinols):



Darstellung von Malachitgrün[4]). Zwei Mol. Dimethylanilin werden mit der Hälfte ihres Gewichts *Chlorzink* vermischt und mit einem indifferenten Verteilungsmittel, wie Sand, innig vermengt. Das Gemisch wird sodann auf dem Wasserbade erwärmt, indem man unter stetigem Umrühren allmählich 1 Mol. Benzotrichlorid einträgt. Nach

[1]) O. Döbner, A. *210*, 278 (1881).
[2]) A. Laurent und C. Gerhardt, A. *68*, 33 (1848).
[3]) O. Döbner, A. *210*, 267 (1881). [4]) O. Döbner, A. *217*, 250 (1883).

einigen Stunden bläst man darauf mit Wasserdampf aus der mit heißem Wasser aufgenommenen Reaktionsmasse die entstandenen Nebenprodukte ab und fällt schließlich aus der filtrierten wäßrigen Lösung den Farbstoff durch festes Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz. Hieraus kann man wiederum durch Lösen in Wasser und Fällen mit überschüssigem Alkali die Farbbase als rötlichen krystallinischen Niederschlag gewinnen.

Denselben Farbstoff der Triphenylmethanreihe erhält man neben p-Dimethylaminobenzophenon beim Erwärmen von Benzoylchlorid (1 Teil) und Dimethylanilin (2 Teile) mit *Chlorzink* (½ Teil) auf dem Wasserbade[1]).

Bei Kondensationen mit *Zinkchlorid* soll häufig auch ein Zusatz von Kieselgur von Nutzen sein[2]).

5. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Aluminiumhaloid. (Synthese nach Friedel-Crafts).[3])

(Vgl. Abschnitt „Katalyse" in diesem Bande).

Der Reaktionsmechanismus (vgl. S. 560) und die allgemeine Arbeitsmethodik bei Kondensationen mittelst *Aluminiumchlorid* (S. 570—573) wurde bereits behandelt, ebenso sind die Eigenschaften und die Darstellungsarten des Salzes oben angegeben worden (vgl. S. 570).

Die Friedel-Craftssche Reaktion ist auf die aromatischen Verbindungen beschränkt, aber dort von sehr vielseitiger Anwendbarkeit. Sie dient zum Aufbau:

a) von Benzolhomologen;
b) von Monoketonen;
c) von Aldehyden;
d) von o-Diketonen (o-Chinonen), Ketonsäuren, Mono- und Dicarbonsäuren;
e) von Carbonsäurederivaten, die durch Verseifung leicht in die freien Säuren überführbar sind, z. B. von Aniliden und Nitrilen.

Im folgenden werden einige typische Beispiele die Arbeitsweise im einzelnen erläutern.

a) Synthese von Benzolhomologen nach Friedel-Crafts.

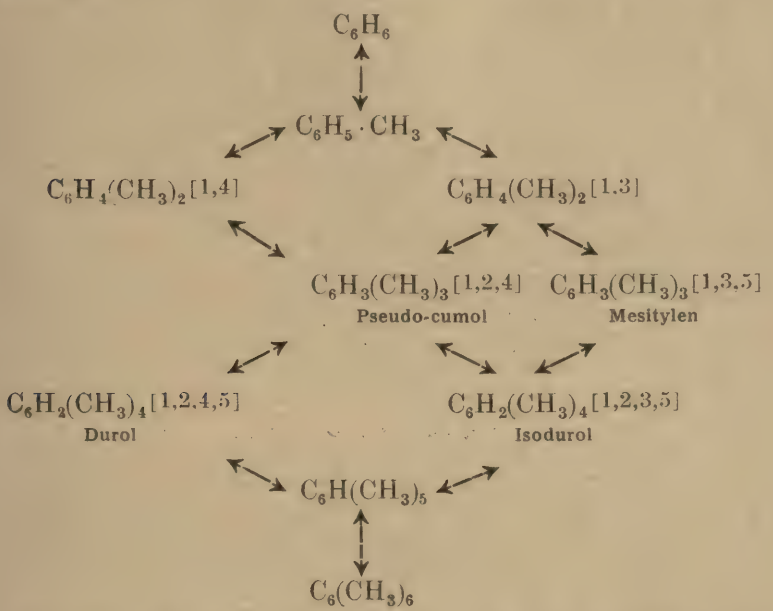
Man kann mit Hilfe von *Aluminiumchlorid* und Halogenalkylen die verschiedensten Alkylgruppen, selbst noch die Cetylgruppe ($C_{16}H_{33}$) in den Benzolkern einführen. Es gelingt unschwer, sämtliche Wasserstoffatome des Benzols z. B. durch Methyl-[4]) oder Äthylgruppen[5]) zu ersetzen.

Jedoch hat das Verfahren die folgenden Nachteile, die seine praktische Bedeutung für Kohlenwasserstoffsynthesen beeinträchtigen. Erstens bilden sich häufig Gemische von Homologen, indem der zunächst synthetisierte Kohlenwasserstoff teilweise von neuem die Friedel-Craftssche Reaktion eingeht, auch wenn dies nicht erwünscht ist. Zweitens entstehen vielfach gleichzeitig Stellungsisomere, indem die Alkylgruppe sowohl in o-, wie in m- und p-Stellung in den Kern tritt. Und drittens wirkt Aluminiumchlorid nicht bloß kondensierend, sondern auch im umgekehrten Sinne alkyl-

[1]) E. Fischer und O. Fischer, B. *12*, 797 (1879).
[2]) G. Wendt, J. pr. [2], *51*, 344 (1895).
[3]) Friedel und J. M. Crafts, C. r. *84*, 1392, 1459 (1877); B. *10*, 1180 (1877).
[4]) O. Jacobson, B. *14*, 2624 (1881).
[5]) K. Galle, B. *16*, 1744 (1883).

abspaltend, so daß aus schon gebildeten höheren Homologen niedrigere entstehen.

Die zuletzt genannte Abbaureaktion, die besonders leicht beim Einleiten von Salzsäure in das mit *Aluminiumchlorid* versetzte Polyalkylbenzol eintritt, verläuft unter geeigneten Versuchsbedingungen so, daß die Seitenketten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs übertragen werden [1]). Sowohl bei diesem Abbau wie beim Aufbau werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen bevorzugt, wie aus dem folgenden Reaktionsschema der Methylierung des Benzols hervorgeht [2]):



Die Fähigkeit des *Aluminiumchlorids*, aus den höheren Homologen des Benzols Alkylgruppen abzuspalten, läßt sich präparativ ausnutzen, indem man bei der Darstellung von Monoalkyl-benzolen die gleichzeitig nebenher entstandenen höheren Homologe für sich noch einmal mit Aluminiumchlorid behandelt [3]).

Zur **Methylierung von Toluol, Xylolen, Mesitylen, Pseudocumol, Durol usw.** leitet man durch die mit einem Fünftel ihres Gewichts Aluminiumchlorid versetzten und auf 75—85° erhitzten Kohlenwasserstoffe einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom Methylchlorid und läßt die austretenden Gase eine 5—6 cm hohe Quecksilbersäule passieren. Beide Schichten des Reaktionsproduktes versetzt man dann mit Eisstücken und Wasser, wäscht das ausgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge und fraktioniert es sorgfältigst, zuletzt über Natrium [4]).

Zur Äthylierung von Benzol und seiner Homologen ist es zweckmäßiger, statt gasförmiges Äthylchlorid durch ein Gemenge von Benzol und

---

[1]) R. Anschütz und H. Immendorff, B. *17*, 2816 (1884) und *18*, 657 (1885). — R. Anschütz, A. *235*, 177 (1886). — Vgl. auch: O. Jacobson, B. *18*, 338 (1885).

[2]) R. Anschütz und H. Immendorff, B. *18*, 661 (1885). — Eine etwas andere Formulierung gab O. Jacobson, B. *14*, 2630 (1881).

[3]) Vgl.: C. Radziewanowski, B. *27*, 3235 (1894).

[4]) O. Jakobson, B. *14*, 2624 (1881).

Aluminiumchlorid zu leiten, das Gemisch in einem Autoklaven mit flüssigem Äthylbromid auf 100° zu erhitzen. Dieses Verfahren ermöglicht eine bestimmte Menge des Alkylhaloids vollständig einwirken zu lassen und so zu ziemlich einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen.

Darstellung von Tetraäthyl-benzol[1]. Man beschickt lange und weite Einschlußröhren zunächst zum dritten Teil mit wenig käuflichem *Aluminiumchlorid*, dann mit Äthylbromid und zuletzt mit Benzol und erhitzt ca. 9 Stunden im Wasserbade unter 3—4maligem Öffnen und Nachfüllen von Äthylbromid. Das resultierende, gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch wird $^1/_4$ Std. mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktioniert. Das bei 250—255° übergehende Hauptprodukt besteht aus Tetraäthyl-benzol, im Rückstand befindet sich hauptsächlich Hexaäthyl-benzol.

Den Alkylhaloiden analog reagieren in einzelnen Fällen die Olefine, wenn man zum Einleiten der Reaktion nur kurze Zeit einen Salzsäurestrom durch das Gemisch leitet und dadurch eine kleine Menge Halogenalkyl erzeugt. Da bei der Friedel-Craftsschen Reaktion selbst Salzsäure entsteht, geht der Prozeß kontinuierlich von selbst weiter. Die Darstellung von tert. Butyl-xylol verläuft z. B. nach folgenden Gleichungen[2]:

$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2C:CH_2} + HCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_3;$$

$$(CH_3)_2CCl\cdot CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)_2 + HCl$$

tert. Butylchlorid

Bei sehr geringem Verbrauch an *Aluminiumchlorid* erhält man auf diesem Wege in fast theoretischer Ausbeute ein Produkt, das nahezu frei von hochsiedenden Nebenprodukten ist, während bei Anwendung von fertigem tert. Butylchlorid nur eine ganz unzureichende Ausbeute erhalten wird.

Auch zwei-, drei- und vierfach halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe geben die normale Friedel-Craftssche Reaktion, indem sie mit mehreren aromatischen Molekülen Kondensationen eingehen.

So läßt sich z. B. darstellen: aus Dibrom-äthan s-Diphenyl-äthan (Dibenzyl) (I), aus Tetrabrom-äthan (Acetylen-tetrabromid) s-Tetraphenyl-äthan (II), aus Chloroform Triphenyl-methan (III)[3], aus Tetrachlor-kohlenstoff Benzophenon-dichlorid (IV)[4] usw.:

I. $CH_2Br—CH_2Br \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2—CH_2\cdot C_6H_5$;

II. $CHBr_2—CHBr_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CH—CH(C_6H_5)_2$;

III. $CHCl_3 \rightarrow CH(C_6H_5)_3$;

IV. $CCl_4 \rightarrow C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$.

---

[1]) K. Galle, B. *16*, 1745 (1883).

[2]) Akt.-Gesellsch. f. Anilin-Fabrikation, D. R. P. 184230; C. *1907*, II, 366.

[3]) Friedel und J. M. Crafts, Bl. *37*, 6 (1882); A. Ch. [6], *1*, 41 und 497; B. *15*, 361 (1882). — Über die Nebenreaktionen siehe: J. Boeseken, R. *22*, 301; C. *1903*, II, 202.

[4]) Vgl. darüber: J. Boeseken, R. *24*, 6; C. *1905*, I, 1248. — Derselbe, R. *23*, 98; C. *1904*, I, 1136.

Darstellung von Triphenyl-methan[1]. Man trägt in ein Gemisch von 500 g möglichst reinem und trocknem Benzol und 100 g Chloroform bei gelinder Wärme 150 g sublimiertes, zerriebenes *Aluminiumchlorid* in 4—5 Portionen ein, erwärmt etwa 2 Stunden bis zum Sieden des Benzols am Rückflußkühler, gießt dann die Masse unter Umschütteln sehr vorsichtig (!) in das gleiche Volumen Eiswasser und fügt Salzsäure bis zur Lösung der Aluminiumverbindungen zu. Die abgehobene Benzollösung gießt man zur Entfernung suspendierten Wassers durch ein trockenes Faltenfilter und destilliert auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert, wobei gegen 200° eine lebhafte Salzsäureentwicklung eintritt und dann ein Gemenge von Di- und Triphenyl-methan destilliert. Durch nochmaliges Fraktionieren und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das letztere rein. Ausbeute: 10—30 g, je nach der Qualität des angewandten Aluminiumchlorids.

Auch fett-aromatische Chloride, die das Halogen in der Seitenkette enthalten, lassen sich mit Benzol kondensieren, z. B. o-[2]) und p-Nitro-benzylchlorid[3]). Dagegen geht Benzylchlorid selbst, sowie seine p-Chlor- und p-Brom-derivate durch die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* in hochmolekulare, harzartige Produkte über[3]).

Darstellung von o-Nitro-diphenyl-methan[4]): $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - C_6H_5$. Man trägt in eine Lösung von 20 g o-Nitro-benzylchlorid in 80 ccm trockenem Benzol und 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff (Kolben mit Rückflußkühler) zunächst 20 g gepulvertes, käufliches *Chloraluminium* ein, setzt die Reaktion durch gelindes Erwärmen in Gang und fügt nach ca. ½ Stunde, wenn die Salzsäureentwicklung nachzulassen beginnt, weitere 20 g Aluminiumchlorid hinzu. Am Schluß wird zum Sieden erhitzt. Man versetzt nach beendeter Reaktion unter Kühlung ganz allmählich mit Wasser und Salzsäure, schüttelt durch, hebt die obere (Benzol-) Schicht ab, filtriert und dampft ein. Es hinterbleiben 18—22 g rohes o-Nitro-diphenyl-methan.

Benzylidenchlorid (30 g) ergibt, in gleicher Weise behandelt, 3 g Diphenyl-methan, 6,1 g Triphenyl-methan und 11 g Tri-phenyl-chlor-methan.[5])

Selbst Halogenkörper mit längeren fett-aromatischen Ketten, z. B. ε-Chloramyl- und ε-Chlorhexyl-benzamid lassen sich in normaler Weise nach Friedel-Crafts mit Benzol kondensieren, ohne daß die lange Kohlenstoffkette dabei eine Veränderung erleidet. Man gelangt so z. B. zum ε-Phenyl-amyl-benzamid (I), das beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in das Imidchlorid übergeht (II); dieses läßt sich dann zu Phenyl-amylchlorid aufspalten (III), das zu weiteren Synthesen in der Phenyl-pentanreihe Verwendung finden kann[6]):

(I.) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow$
(II.) $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot N{=}CCl \cdot C_6H_5 \rightarrow$ (III.) $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$.

b) Synthese von Monoketonen nach Friedel-Crafts.

Die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion zum Aufbau von Ketonen hat eine größere praktische Bedeutung als jene zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, weil die bei dieser auftretenden Komplikationen (vgl. S. 642) bei der Ketonsynthese größtenteils fortfallen.

---

[1]) Nach Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 7. Aufl. (1905), S. 68.
[2]) S. Gabriel, B. *29*, 1303 (1896).
[3]) J. Boeseken, R. *23*, 98; C. *1904*, I, 1135.
[4]) S. Gabriel, B. *29*, 1303 (1896).
[5]) J. Boeseken, R. *22*, 301; C. *1903*, II, 203. — Vgl. auch: C. Böttinger, B. *12*, 976 (1879).
[6]) J. v. Braun, B. *43*, 2837 (1910).

Ketone bilden sich durch Einwirkung sowohl von aromatischen wie aliphatischen Säurechloriden (Acetyl- und Benzoylchlorid, sowie ihre Homologen und Substitutionsprodukte) auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Bei den Benzolhomologen, die bei der Aluminiumchlorid-Synthese noch lebhafter als der Stammkörper selbst zu reagieren pflegen, tritt der Säurerest stets in die p-Stellung zum Alkylradikal; ist diese besetzt, in die o-Stellung.

Im Kern halogenierte Kohlenwasserstoffe reagieren schlecht, Nitrokörper gar nicht; im Molekül des Säurechlorids eingelagerte negative Atome oder Gruppen beeinträchtigen dagegen die Umsetzung gewöhnlich nicht. Bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt die Reaktion weniger gute Resultate, versagt mitunter auch ganz[1]).

Darstellung der Homologen des Benzophenons[1]). — Man mischt Kohlenwasserstoff und Säurechlorid in äquivalenten Mengen und setzt nötigenfalls soviel Schwefelkohlenstoff hinzu, daß eine klare Lösung entsteht. Einen geräumigen, gut getrockneten Kolben, der einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflußkühler trägt, beschickt man mit einer dem Volumen der obigen Mischung gleichen Menge Schwefelkohlenstoff, fügt ungefähr soviel *Chloraluminium* ein, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht[2]) und gibt durch den Kühler in kleinen Mengen das Gemisch hinzu, indem man jeweils abwartet, bis die unter starker Salzsäureentwicklung und freiwilliger Erwärmung verlaufende Reaktion nachgelassen hat. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört (½ 2 Tage). Nach dem Erkalten zersetzt man durch Zugabe sehr kleiner Mengen Wasser und vorsichtiges Umschütteln und destilliert mit Waserdampf. Im Rückstand bleiben die Homologen des Benzophenons als gelbe bis braune schwere Öle oder butterartige Massen zurück, von denen die überstehende wässerige *Chloraluminium*lösung abgegossen wird. Die Reinigung geschieht durch mehrfache Behandlung mit Wasserdampf bei Gegenwart von sehr verdünnter Salzsäure und sehr verdünnter Natronlauge, Waschen mit Wasser und fraktionierte Destillation. Ausbeute an reinem Keton 50—80% der Theorie.

Um zum α-Amino-butyrophenon (IV) zu gelangen, geht man von der α-Phtalimido-n-buttersäure aus (I), chloriert diese mit Phosphor-pentachlorid, kondensiert das Chlorid (II) mit Benzol zu α-Phtalimido-butyrophenon (III), wobei kein besonderes Verdünnungsmittel zugesetzt zu werden braucht, und spaltet dann hydrolytisch Phtalsäure ab[3]):

$$(I.)\,CH_3\cdot CH_2\cdot CH(N:O_2C_8H_4)\cdot COOH \rightarrow (II.)\,CH_3\cdot CH_2\cdot CH(N:O_2C_8H_4)\cdot CO\cdot Cl$$
$$\rightarrow (III.)\;CH_3\cdot CH_2\cdot CH(N:O_2C_8H_4)\cdot CO\cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$(IV.)\;CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Darstellung von α-Phtalimido-butyrophenon[3]). Man nimmt 10 g des Säurechlorids in 25 ccm Benzol auf, versetzt mit 10 g *Aluminiumchlorid* und erwärmt nach Beendigung der ersten Reaktion noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem völligen Erkalten des Gemisches versetzt man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und destilliert das überschüssige Benzol mit Wasserdampf ab. Das hinterbleibende, dicke, dunkelbraun gefärbte Harz krystallisiert beim Anreiben mit kaltem, gewöhnlichem Alkohol. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig 90%igem Alkohol: 67%.

Chlorkohlenoxyd (Phosgen) geht die Friedel-Craftssche Reaktion bei geeigneter Arbeitsweise mit beiden Chloratomen ein:

---

[1]) K. Elbs, J. pr. [2], *33*, 181 (1886).

[2]) Die Menge des Aluminiumchlorids läßt sich in manchen Fällen bis auf die Hälfte vom Gewichte des angewandten Säurechlorids ohne Beeinträchtigung der Ausbeute ermäßigen.

[3]) A. Hildesheimer, B. *43*, 2797 (1910).

Darstellung von p,p'-Ditolyl-keton[1]. Man trägt in 200 g der im Handel vorkommenden, 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol im Verlaufe von 3—4 Stunden 100 g *Aluminiumchlorid* ein und erwärmt dann noch einige Zeit sehr gelinde. Der Apparat ist so einzurichten, daß das sich verflüchtigende Phosgen in einer gekühlten, Toluol enthaltenden Flasche wieder kondensiert wird. Die Verarbeitung nach beendigter Reaktion ist die übliche.

Über die Synthese aromatischer Thioketone mittelst Thiophosgen siehe die Literatur[2]).

Perylen liefert mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* in Schwefelkohlenstofflösung Dibenzoyl-perylen[3]).

Besonders glatt reagieren mit Säurechloriden statt der Kohlenwasserstoffe die Phenoläther, die ebenfalls p- bzw. o-Derivate ergeben[4]). Anisol läßt sich z. B. mit guter Ausbeute in p-Anisyl-phenyl-keton überführen:

$$C_6H_5 \cdot OCH_3 + C_6H_5 \cdot COCl \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3[1] \\ CO \cdot C_6H_5[4] \end{matrix} + HCl$$

Darstellung von 2,5-Dimethoxy-benzophenon[5]. Man trägt in die Lösung von 50 g Hydrochinon-dimethyläther, 50 g Benzoylchlorid und 50 g Schwefelkohlenstoff unter zeitweiser Kühlung 50 g *Aluminiumchlorid* allmählich ein, zersetzt das Reaktionsgemisch nach zweitägigem Stehenlassen durch Einwerfen von Eisstückchen und entfernt den unverändert gebliebenen Hydrochinon-dimethyläther durch mehrstündige Wasserdampfdestillation. Aus dem Rückstand wird nach dem Erkalten das ausgeschiedene Benzophenonderivat abfiltriert und durch wiederholte Behandlung mit 10%iger Natronlauge und Wasserdampfdestillation gereinigt. Ausbeute: 74—82% der Theorie.

Auf freie Phenole ist die Friedel-Craftssche Synthese im allgemeinen nicht oder nur mit sehr schlechter Ausbeute anwendbar, weil das *Aluminiumchlorid* auf ungeschützte Hydroxylgruppen direkt einwirkt[6]). Wendet man aber Nitrobenzol oder seine Homologen als Verdünnungsmittel an, so gelingt auch die Synthese von Phenolketonen, wohl deshalb, weil die genannten Nitrokohlenwasserstoffe die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entstehenden Aluminium-Doppelverbindungen zu lösen vermögen[7]) (siehe oben S. 573).

Darstellung von Thymol-methylketon[7]. Man versetzt eine Lösung von 10 g Thymol in 50 ccm Nitrobenzol mit einem Überschuß der berechneten Menge von Acetylchlorid und trägt allmählich 30 g feingepulvertes *Aluminiumchlorid* ein. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird die Reaktionsmasse durch Eintragen in kaltes Wasser zersetzt, sodann kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wird das Acetylprodukt durch verdünnte Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz gefällt. Ausbeute: fast quantitativ.

---

[1]) H. Limpricht, A. *312*, 92 (1900).
[2]) Vgl. z. B. L. Gattermann, B. *28*, 2869 (1895).
[3]) R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, B. *43*, 2208 (1910).
[4]) L. Gattermann, B. *22*, 1129 (1889); *23*, 1199 (1890).
[5]) H. Kauffmann, A. *344*, 46 (1905). — Vgl. auch: H. Kauffmann und P. Pannwitz, B. *43*, 1205 (1910).
[6]) Vgl. z. B.: Th. Otto, B. *24*, 2869 (1891).
[7]) R. Behn, D. R. P. 95901; Frdl. *5*, 143 (1901) und C. *1898*, I, 1223.

c) Synthese von Aldehyden nach Friedel-Crafts. (*Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch*[1]).)

Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Salzsäure verhält sich bei Gegenwart von *Kupferchlorür* wie Ameisenchlorid, das mit den verschiedensten Kohlenwasserstoffen, nicht aber mit Phenoläthern[2]), unter Beihilfe von *Aluminiumchlorid* die normale Friedel-Craftssche Reaktion eingeht:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl \cdot CO \cdot H = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + HCl.$$

p-Tolyl-aldehyd

Zur Einführung der Aldehydgruppe in Phenoläther, sowie in die freien Phenole läßt man an Stelle des Kohlenoxyds Blausäure einwirken, wobei die Anwesenheit von *Kupferchlorür* entbehrlich ist[2])[3]). Blausäure und Salzsäure vereinigen sich zunächst zu dem Chlorid der Imido-ameisensäure (I), das in normaler Weise nach Friedel-Crafts reagiert und Aldehydimide liefert (II), die leicht zu den freien Aldehyden verseifbar sind (III):

$$\text{I.}\quad HCN + HCl = HC\begin{matrix}NH\\Cl\end{matrix};$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot OCH_3 + Cl \cdot CH{=}NH = C_6H_4\begin{matrix}O \cdot CH_3\\CH{=}NH\end{matrix} + HCl;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{matrix}O \cdot CH_3\\CH{=}NH\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}O \cdot CH_3\\CHO\end{matrix} + NH_3.$$

Im übrigen sei bezüglich dieser Aldehydsynthesen auf die Abschnitte „Katalyse" (Bd. II) und „Aldehyd und Ketone" (Bd. III) verwiesen.

d) Synthese von Diketonen (o-Chinonen) usw. nach Friedel-Crafts.

Die Chloride zweibasischer Säuren, z. B. Bernsteinsäure- (I), Iso- bzw. Terephtalsäure-chlorid (II) usw. liefern bei Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion, je nachdem beide Chloratome, oder nur eins in Reaktion treten, Diketone bzw. Ketonsäuren, indem im letzteren Fall das übrigbleibende Chloratom durch Verseifung leicht gegen Hydroxyl austauschbar ist. Kohlenoxychlorid, das Chlorid der Kohlensäure (III), geht auf dieselbe Weise in Ketone (vgl. oben, S. 646/647) bzw. Monocarbonsäuren über. Das Chlorid der Phtalsäure liefert — neben einer ganzen Reihe komplizierterer Produkte[4]) — das technisch wichtige Phtalophenon (Diphenyl-phtalid) (IV):

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_2{-}CO \cdot Cl\\|\\CH_2{-}CO \cdot Cl\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2{-}CO \cdot C_6H_5\\|\\CH_2{-}COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2{-}CO \cdot C_6H_5\\|\\CH_2{-}CO \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

Benzoyl-propionsäure

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}CO \cdot Cl\\CO \cdot Cl\end{matrix} \text{ (m- u. p.-)} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO \cdot C_6H_5\\COOH\end{matrix} \text{ und } C_6H_4\begin{matrix}CO \cdot C_6H_5\\CO \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

---

[1]) L. Gattermann und J. A. Koch, B. *30*, 1622 (1897). — L. Gattermann, A. *347*, 349 (1906), *357*, 313 (1907) und *393*, 215 (1912).

[2]) L. Gattermann, B. *31*, 1149 (1898).

[3]) L. Gattermann, A. *357*, 313—383 (1907).

[4]) Vgl. M. Copisarow, Soc. *111*, 10; C. *1917*, II, 160.

III. $CO\langle^{Cl}_{Cl} \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

IV. $C_6H_4\langle^{CCl_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle O$

Eine besondere Bedeutung für derartige Kondensationen hat das Chlorid der einfachsten Dicarbonsäure: das vornehmlich durch Staudingers Arbeiten leicht zugängliche Oxalylchlorid[1]), erlangt, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

Oxalylchlorid liefert ebenfalls (analog den obigen Schemas I und II) Ketonsäuren bzw. Diketone, je nachdem es mit einem oder mit beiden Chloratomen reagiert, und zwar naturgemäß α-Ketonsäuren bzw. **Ortho**-diketone. Im letzteren Fall kann die Umsetzung der beiden Chloratome aber auch mit einem Molekül eines kondensiert-kernigen aromatischen Kohlenwasserstoffs vor sich gehen; es bilden sich dann unter Schließung eines Fünf- oder Sechsrings Ortho-chinone. Eine weitere Eigentümlichkeit des Oxalylchlorids besteht darin, daß es wie Phosgen in statu nascendi zu reagieren vermag: *Aluminiumchlorid* zerlegt Oxalylchlorid in der Tat leicht in Phosgen und Kohlenoxyd[1]):

$$\begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} \rightarrow COCl_2 + CO.$$

In diesem Fall findet die Umsetzung nach obigem Schema III statt, aber sie führt nicht, wie gewöhnlich beim Phosgen, bis zu Diketonen, sondern bleibt hauptsächlich bei der Bildung von Monocarbonsäuren stehen, eine Reaktion, die bei manchen Kohlenwasserstoffen mit gewissen beweglichen Wasserstoffatomen auch schon ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wenn auch weniger glatt, eintritt (vgl. oben S. 634).

Infolge dieser Umsetzung, die bei mehrkernigen Gebilden, z. B. beim Triphenyl-methan, auch zu Di- und Tricarbonsäuren führen kann, besitzen wir in dem Oxalylchlorid ein ausgezeichnetes, wertvolles Reagens zur Einführung von Carboxylgruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe[2]).

Die verschiedenen Wirkungsarten des Oxalylchlorids bei Friedel-Craftsschen Synthesen lassen sich also folgendermaßen übersichtlich wiedergeben:

A. 1 Mol. Chlorid + 1 Mol. Kohlenwasserstoff = *o-Ketonsäuren*; einmalige Kondensation (Abspaltung eines Chloratoms);

B. Zweimalige Kondensation (Abspaltung beider Chloratome):
   a) 1 Mol. Chlorid + 1 Mol. Kohlenwasserstoff = *o-Chinone*;
   b) 1 „ „ + 2 „ „ = *o-Diketone*;

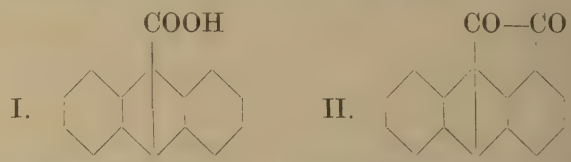
C. Oxalylchlorid wie Phosgen reagierend:
   a) 1 Mol. Chlorid + 1 Mol. Kohlenwasserstoff = *Monocarbonsäuren* u. ev. *Monoketon*;
   b) 2 „ „ + 1 „ „ = *Dicarbonsäuren*;
   c) 3 „ „ + 1 „ „ = *Tricarbonsäuren*.

[1]) H. Staudinger, B. *41*, 3558 (1908).
[2]) Vgl. C. Liebermann, B. *45*, 1186 und 1191 (1912).

Einige Beispiele mögen diese verschiedenen Reaktionen erläutern.

Während Naphtalin mit Oxalylchlorid allein nicht reagiert, bilden sich in Gegenwart von *Aluminiumchlorid* α- und β-Naphtoësäure ($C_{10}H_7 \cdot COOH$) in einer Rohausbeute bis über 80% (Verlauf des Prozesses also nach C. a in obigem Schema)[1]).

Behandelt man Anthracen, dessen meso-Kohlenstoff ja sehr geneigt ist, neue Ringe am Anthracenkern entstehen zu lassen, in gleicher Weise mit Oxalylchlorid, so bildet sich neben der auch ohne *Aluminiumchlorid*, aber in geringerer Ausbeute entstehenden Anthroësäure (I) (Schema C, a) das o-Chinon „Aceanthren-chinon" (II) (Schema B, a):



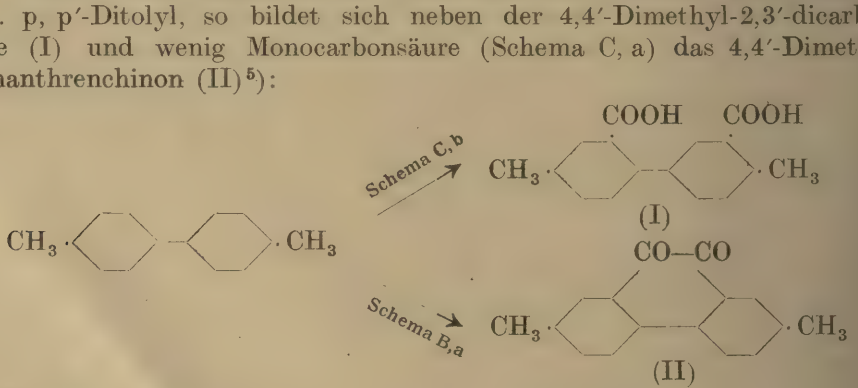
Darstellung von Aceanthren-chinon (und Anthroësäure)[2]). In einem mit Rührwerk, Quecksilberverschluß und Kühler versehenen Kolben verrührt man 10 g feingepulvertes Anthracen mit 25 g Oxalylchlorid, 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 8 g *Aluminiumchlorid* erst 2 Stunden unter Eiskühlung, dann nach Zusatz von 7 g *Aluminiumchlorid* und 75 ccm Schwefelkohlenstoff weitere 4 Stunden und läßt über Nacht stehen. Man versetzt nun mit wässeriger Salzsäure, verjagt den Schwefelkohlenstoff, zieht die Anthroësäure mit 5%iger Sodalösung aus und fällt durch Säurezusatz. Ausbeute: 3 g Rohsäure.

Das mit Soda extrahierte orange Produkt wird getrocknet und sublimiert. Ausbeute: 9 g Chinon.

Mit β-Monomethyl-, α- und β-Monochlor-, 1,2- und 1,8-Dichlor-anthracen verläuft die Reaktion gleichartig[3]).

Läßt man Oxalylchlorid auf Diphenyl in Gegenwart von *Aluminiumchlorid* einwirken, so reagieren offenbar die p-ständigen Wasserstoffatome rascher als die o-ständigen, und es entsteht kein Diketon, sondern ausschließlich Diphenyl-p-monocarbonsäure in sehr guter Ausbeute (Schema C, a). Ebenso wird Dibenzyl monocarboxyliert[4]).

Wendet man dagegen Diphenylderivate mit besetzter p-Stellung an, z. B. p, p'-Ditolyl, so bildet sich neben der 4,4'-Dimethyl-2,3'-dicarbonsäure (I) und wenig Monocarbonsäure (Schema C, a) das 4,4'-Dimethylphenanthrenchinon (II)[5]):



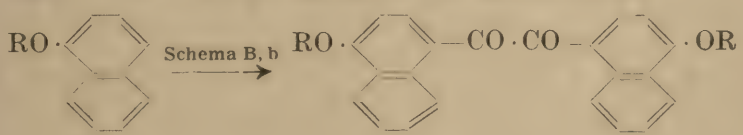
[1]) C. Liebermann und M. Zsuffa, B. *44*, 208 (1911).
[2]) C. Liebermann und M. Zsuffa, B. *44*, 208/209 (1911).
[3]) C. Liebermann, B. *45*, 1187 und 1213 (1912).
[4]) C. Liebermann und M. Zsuffa, B. *44*, 852 (1911).
[5]) C. Liebermann, B. *44*, 1453 (1911).

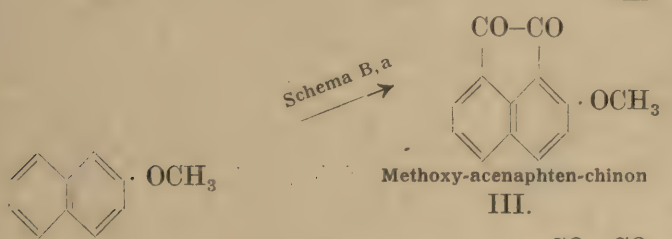
Andere p-Substitutionsprodukte des Diphenyls, z. B. Dinitro-, Dibrom-diphenyl, Dianisol geben keine guten Resultate. m,m'- und o,o'-Ditolyl liefern sehr reichlich Dicarbonsäuren (Schema C, b), neben wenig Monocarbonsäuren (C, a), aber keine Chinone. Ebenso verhält sich 4,4', 2.2'-Dixylyl und ähnlich Triphenyl-methan, das in eine Tri- und Dicarbonsäure übergeht (Schema C, b und c), wobei in jeden Benzolkern nicht mehr als eine Carboxylgruppe eintritt[1]). —

Ob die Friedel-Craftssche Reaktion nach Schema B oder C verläuft, hängt nach Staudinger von der Geschwindigkeit ab, mit der die einzelnen Reaktionen erfolgen. Ist der aromatische Körper sehr reaktionsfähig (wie in obigen Beispielen das Anthracen, Ditolyl usw.), so erfolgt die Kondensation des Oxalylchlorids schneller als dessen Zerfall in Phosgen und Kohlenoxyd, und es entstehen Diketone (Schema B, a oder b), im umgekehrten Fall einfache Ketone (Schema C, a).

Da sich Phenoläther allgemein durch große Reaktionsfähigkeit bei den Aluminiumchlorid-Synthesen auszeichnen (vgl. oben S. 647), ist es nach obigem verständlich, daß sie auch bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid hauptsächlich Diketone ergeben. So liefert z. B. Anisol mit Oxalylchlorid leicht Anisil[2]) (I); α-Naphtoläther das Dinaphtilderivat[3]) (II); β-Naphtoläther das o-Chinon (III) und daneben, indem die Methoxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, Benzo-cumarandion[3]) (IV):

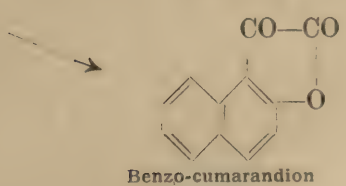
I. $2\,CH_3O \cdot C_6H_5 \xrightarrow{\text{Schema B, b}} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

II. 2 



Methoxy-acenaphten-chinon

III.



Benzo-cumarandion

IV.

Darstellung von Anisil[4]). In einer Lösung von 15 g Anisol (2 Mol.) und 6,3 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man unter Eiskühlung 15 g *Aluminiumchlorid* (2 Mol.) ein. Nach zweistündigem Stehen wird noch ½ Stunde auf dem

---

[1]) C. Liebermann, B. *45*, 1186 (1912).
[2]) H. Staudinger, B. *45*, 1594 (1912); *46*, 1429 (1913).
[3]) H. Staudinger, E. Schlenker und H. Goldstein, H. c. A, *4*, 334; C. *1921*, III, 408.
[4]) H. Staudinger, B. *45*, 1594 (1912).

Wasserbade erwärmt und das tiefrote Reaktionsprodukt durch Eintragen in Kältemischung zersetzt. Das ausgeschiedene Anisil wird abfiltriert, mit Sodalösung behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 14 g.

Kühlt man nicht, so entsteht daneben auch Dimethoxy-benzophenon.

Zur Darstellung von Diketonen scheint übrigens das Oxalylbromid, obwohl es ebenfalls leicht in Bromphosgen und Kohlenoxyd zerfällt, wegen seiner größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei Kondensationen geeigneter zu sein als das Chlorid. Während z. B. Benzol mit Oxalylchlorid und *Chloraluminium*, ebenso wie mit fertigem Phosgen, hauptsächlich Benzophenon ergibt (I), erhält man bei Anwendung von Oxalylbromid und *Aluminiumbromid* in erster Linie Benzil (II)[1]:

$$\text{I.}\quad Cl\cdot CO - CO\cdot Cl \longrightarrow Cl\cdot CO\cdot Cl + CO \xrightarrow{\text{Schema C, a}} C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5;$$

$$\text{II.}\quad Br\cdot CO - CO\cdot Br \xrightarrow{\text{Schema B, b}} C_6H_5\cdot CO - CO\cdot C_6H_5.$$

e) Synthesen von Carbonsäurederivaten nach Friedel-Crafts.

Harnstoffchlorid geht mit den verschiedensten aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol und — noch leichter — seinen Homologen, Naphtalin, mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern usw. die normale Friedel-Craftssche Reaktion ein[2], z. B.:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + C_6H_6 \rightarrow CO\begin{matrix}NH_2\\C_6H_5\end{matrix} + HCl$$

Benzamid

Arbeitsweise bei der Gattermannschen Harnstoffchloridmethode[2]. — Man geht von der doppelten der theoretischen Menge des Kohlenwasserstoffs oder der 1½fachen des Harnstoffchlorids aus, je nachdem dieses oder jener weniger wertvoll ist, und fügt etwa die dreifache Gewichtsmenge des angewandten Kohlenwasserstoffs an Schwefelkohlenstoff zur Verdünnung hinzu. Hierbei schwimmt das Harnstoffchlorid ungelöst unter dem Schwefelkohlenstoff. In dieses Reaktionsgemisch trägt man allmählich unter häufigem Umschütteln und ev. zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbade pulverisiertes *Aluminiumchlorid* ein, beendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen, gießt die Schwefelkohlenschicht von dem zähflüssigen bis festen Reaktionsprodukt ab, wäscht dieses mit neuem Schwefelkohlenstoff nach und zersetzt es dann unter Kühlung vorsichtig mit Wasser. Hierbei scheiden sich die Amide in fester Form ab, die aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verseifung zu den freien Säuren geschieht durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, ev. am Rückflußkühler.

In völlig analoger Weise reagieren Isocyanate[3] (I) und Senföle[4] (II), indem sie sich in erster Phase zunächst mit Salzsäure zu Säurechloriden vereinigen, die dann mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Diphenyl, Naphthalin, Thiophen) und ihren Substitutionsprodukten, ein- und mehrwertigen Phenoläthern, Naphtoläthern usw. die normale Friedel-Craftssche Reaktion unter Bildung von Säureaniliden eingehen:

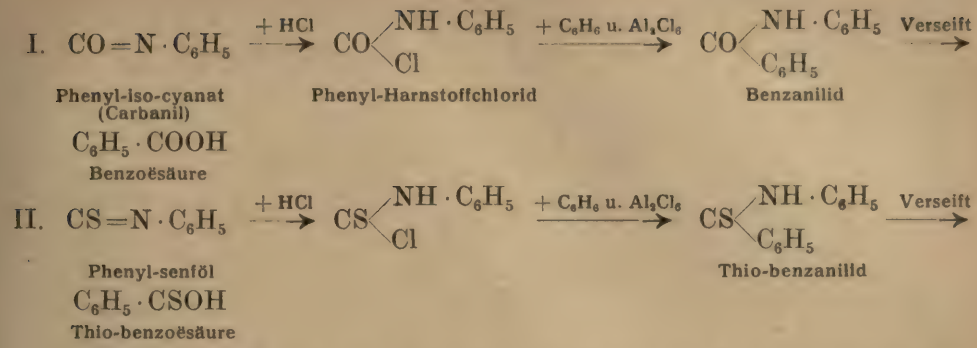
---

[1]) H. Staudinger, B. *45*, 1594 (1912) und *46*, 1429 (1913).

[2]) L. Gattermann und G. Schmidt, A. *244*, 43 (1887). — Vgl. auch: L. Gattermann und A. Rossolymo (eine Modifikation der Harnstoffchlorid-Synthese). B. *23*, 1190 (1890) und L. Gattermann, B. *32*, 1116 (1899).

[3]) R. Leuckart, B. *18*, 874 (1885). — R. Leuckart und M. Schmidt, B. *18*, 2338 (1885). — R. Leuckart, J. pr. [2], *41*, 301—329 (1890).

[4]) L. Gattermann, J. pr. [2], *59*, 572 (1899).



Auch die Synthesen von Nitrilen mit Hilfe von Knallquecksilber gehören hierher. Denn in erster Phase bildet sich wahrscheinlich aus Knallquecksilber durch die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* Chlorcyan:

$$C:N\cdot OH \rightarrow [C:N\cdot Cl] \rightarrow Cl\cdot C\equiv N,$$

das dann in normaler Weise mit Benzol, leichter noch mit seinen Homologen, unter Bildung aromatischer Nitrile reagiert[1]).

Darstellung von Benzonitril[2]): $C_6H_6 + Cl\cdot C\equiv N \rightarrow C_6H_5\cdot CN + HCl$. Man übergießt 87,5 g frisch bereitetes, sublimiertes und unter einer Mörserkappe[3]) fein gepulvertes *Aluminiumchlorid* in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 40 g Benzol und trägt unter andauerndem Schütteln und Einhalten einer Temperatur von 35—40° (evtl. Kühlung mit bereitgestelltem Wasser!) 40 g benzolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber (enthaltend etwa 37 g trockenes Salz) in kleinen Portionen von ca. 2 g im Verlaufe einer Stunde ein. Man läßt wenigstens 3 Stunden stehen, gießt das Gemisch dann in mit etwas konzentrierter Salzsäure versetztes, zerstoßenes Eis ein, wobei man die Umsetzung durch Zerreiben in einem großen Mörser beschleunigen kann, und zieht mit Äther aus. Der Ätherrückstand wird zur Entfernung des Quecksilberchlorids mit gesättigter Kochsalzlösung, zur Abtrennung des gleichzeitig entstandenen Benzaldoxims mit 25%iger Kalilauge und des Benzaldehyds mit Bisulfitlösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Ausbeute: 19 g.

Die ähnliche Darstellung von Benzaldoxim aus Knallquecksilber und Benzol, wobei die Gegenwart von *Aluminiumoxytetrachlorid* notwendig ist, stellt einen Additionsvorgang dar:

$$C_6H_6 + C:N\cdot OH \rightarrow C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH$$

und wird daher an anderer Stelle behandelt (vgl. „Aldehyde und Ketone", Bd. III).

6. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Eisenchlorid.

Der Reaktionsmechanismus bei Synthesen mit *Eisenchlorid* (vgl. S. 561 bis 562), sowie die allgemeine Arbeitsweise und der Anwendungskreis des Salzes ist bereits dargelegt worden (S. 573—575). Hier mögen einige praktische Beispiele das Nähere erläutern.

Darstellung von Acetyl-salicylsäure[4]) $C_6H_4(O\cdot COCH_3)COOH$. Man mischt 80 g Salicylsäure mit 100 g Acetylchlorid und trägt in die Flüssigkeit 100 g *Eisen-*

[1]) R. Scholl, B. *32*, 3496 (1899); *36*, 10 u. 322 (1903).
[2]) R. Scholl, B. *36*, 13 (1903). [3]) R. Scholl, Ch. Z. *24*, I, 15 (1900).
[4]) M. Bialobrzeski und M. Nencki, B, *30*. 1776 (1897).

chlorid in kleinen Portionen ein. Erlahmt die zuerst sehr lebhafte Salzsäureentwicklung, wobei zunächst der Acetylester der Salicylsäure entsteht, so wird der Kolbeninhalt über freier Flamme unter Umschwenken erwärmt, wobei die Temperatur der Schmelze nicht über 115° steigen darf. Nach dem Erkalten übergießt man die Schmelze mit kaltem Wasser, gießt die Lösung ab und wäscht noch 1—2mal mit kaltem Wasser nach. Die zurückbleibende Masse zieht man dann mit siedendem Wasser aus, filtriert und versetzt mit Salzsäure bis zur Entfärbung, worauf sich beim Erkalten die Acetylsalicylsäure in gelben Nadeln abscheidet.

Wie bei den Synthesen mit *Aluminiumchlorid* ist es häufig auch hier zweckmäßig, Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anzuwenden, z. B. bei der Darstellung von Dimethyl-acetophenon aus m-Xylol und Acetylchlorid[1]).

Darstellung von tert.-Dibutyl-pyrogallol[2]):

$$C_6H_3(OH)_3 + 2\,Cl\cdot C(CH_3)_3 \rightarrow C_6H(OH)_3\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C(CH_3)_3\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Man löst in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 12 g Pyrogallol in 37 g tert.-Butylchlorid in der Wärme auf und versetzt mit 2 g *Eisenchlorid*. Zur Mäßigung der sehr heftigen Reaktion entfernt man den Kolben von Zeit zu Zeit vom Wasserbade und schüttelt gut durch. Nach etwa 35 Min. wird der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen, auf 0° abgekühlt und nach mehrstündigem Stehenlassen das krystallinische Produkt abfiltriert und ausgewaschen.

Kapitel 11.

Kondensation unter Abspaltung anorganischer Salze.

Im folgenden wird auf diejenigen Kondensationen eingegangen, die unter Abspaltung von Halogennatrium zwischen organischen Natriumverbindungen und Halogenalkylen, Säurehaloiden usw. verlaufen.

Für diese Reaktionen kommen hauptsächlich solche Verbindungen in Betracht, die eine Methylengruppe zwischen zwei Carbonylgruppen, sei es eine Keto- und eine Carboxalkylgruppe (I), sei es zwei Keto- (II) oder zwei Carboxalkylgruppen (III) enthalten; auch kann die Carbonylgruppe durch ein anderes negatives Radikal, z. B. eine Phenylgruppe (IV) oder Cyangruppe (V) ersetzt sein:

I. $CH_3\cdot CO\cdot \mathit{CH_2}\cdot COOR$ Acet-essigester (und die homologen β-Ketonsäureester);

II. $CH_3\cdot CO\cdot \mathit{CH_2}\cdot CO\cdot CH_3$ Acetyl-aceton[3]),
$C_6H_5\cdot CO\cdot \mathit{CH_2}\cdot CO\cdot CH_3$ Benzoyl-aceton[4]),
$C_6H_5\cdot CO\cdot \mathit{CH_2}\cdot CO\cdot C_6H_5$ Dibenzoyl-methan[5]); } 1,3-Diketone

III. $COOR\cdot \mathit{CH_2}\cdot COOR$ Malonsäure-ester;

---

[1]) N. Meißel, B. *32*, 2420 (1899).
[2]) L. Rózycki, B. *32*, 2428 (1899).
[3]) A. Combes, C. r. *104*, 920 u. *105*, 868; B. *20*, 285 (1887) u. *21*, 11 (1888). — L. Claisen, A. *277*, 184 (1893).
[4]) L. Claisen und O. Lowman, B. *21*, 1151 (1888). — L. Claisen, A. *277*, 184 (1893) u. *291*, 25 (1896).
[5]) L. Claisen, A. *291*, 25 (1896).

IV. $C_6H_5 \cdot \mathit{CH_2} \cdot CO \cdot C_6H_5$ Desoxy-benzoin[1]);

V. $C_6H_5 \cdot \mathit{CH_2} \cdot CN$ Benzylcyanid[2]).

In allen diesen Verbindungen ist die Reaktionsfähigkeit des einen der cursivgedruckten Wasserstoffatome so groß, daß es direkt durch Natrium ersetzt werden kann[3]). Diese Natriumverbindungen haben dann gemeinhin die Fähigkeit, sich mit organischen Halogenkörpern unter Austritt von Halogennatrium zu kondensieren[4]).

Im folgenden werden aus der Fülle der hierher gehörigen Kondensationen etwas eingehender nur die Acetessigester- und Malonsäureester-Synthesen behandelt, die einesteils besondere praktische Bedeutung haben, andernteils vorbildlich für alle ähnlichen Fälle sind.

Die Kondensationen mittelst *Zink*, *Magnesium*, *Calcium* verlaufen zwar in letzter Phase ebenfalls unter Austritt der betreffenden (neutralen oder basischen) Metallsalze, indem intermediär metallorganische Verbindungen entstehen, sind aber wegen ihrer Verwandtschaft mit den Wurtz-Fittigschen Synthesen bereits in Kapitel 6 (Abspaltung von Halogen) behandelt worden.

1. Acetessigestersynthesen[5]).

Die Acetessigestersynthesen gehören zu den wichtigsten synthetischen Arbeitsmethoden der organischen Chemie. *Der ihnen zugrunde liegende Kondensationsvorgang beruht auf der Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der „sauren Methylengruppe" des Acetessigesters.* Da diese CH_2-Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen (einer Keto- und einer Carboxylgruppe) steht, tritt Natrium leicht an die Stelle eines Wasserstoffatoms, und die Natriumverbindung reagiert dann mit den verschiedensten Halogenverbindungen.

a) Mit Halogenalkylen, z. B. mit Propyl-jodid, findet die folgende Umsetzung statt:

$$\underset{\text{Natracetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{Na}{|}}{CH} \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Propyljodid}}{C_3H_7 \cdot J} = \underset{\text{Propyl-acetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{C_3H_7}{|}}{CH} \cdot COOC_2H_5} + NaJ$$

Nachdem auf diese Weise ein Wasserstoffatom des Acetessigesters durch Alkyl ersetzt ist, läßt sich nun auch das zweite Wasserstoffatom der sauren Methylengruppe durch Natrium ersetzen, und diese Natriumver-

[1]) V. Meyer, B. *20*, 534 (1887). — V. Meyer und L. Oelkers, B. *21*, 1295 (1888). — E. Knoevenagel, B. *21*, 1355 (1888) u. *25*, 285 (1892). — M. Buddeberg, B. *23*, 2066 (1890). — P. Petrenko-Kritschenko, B. *25*, 2239 (1892).

[2]) V. Meyer, B. *20*, 534 (1887). — M. Buddeberg, B. *23*, 2066 (1890). — L. Chalanay und E. Knoevenagel, B. *25*, 285 u. 289 (1892).

[3]) Auf die Keto-Enol-Desmotropie: $-CO-CH_2- \rightarrow -C(OH)=CH-$ kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei hierzu verwiesen auf: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie. 4. Aufl. (1921). S. 219ff.

[4]) Über einige Variationen der Arbeitsmethode in schwierigeren Fällen vgl. z. B.: C. Rattner, B. *21*, 1316 (1888). — Fr. March, C. r. *134*, 179 u. A. Ch. [7], *26*, 295: C. *1902*, I, 457 u. II, 345.

[5]) Vgl. besonders: Johannes Wislicenus, A. *186*, 161—228 (1877).

bindung liefert wiederum, wie vorher, mit den mannigfachsten Halogenalkylen Kondensationsprodukte unter Halogennatrium-Abspaltung, z. B.:

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{C}}(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot J = CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5 + NaJ^{1})$$

Propyl-acetessigester — Methyl-propyl-natracetessigester

Man kann nicht nur die in den Acetessigester eingeführten Alkylgruppen beliebig variieren, sondern auch statt des Acetessigesters andere β-Ketosäureester, z. B. Benzoyl-essigester: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, verwenden. Ferner reagieren in der gleichen Weise wie die Halogenalkyle auch andere aliphatische und aromatische[2]) Halogenverbindungen, z. B. Säurechloride (vgl. weiter unten), halogensubstituierte Ketone usw.

Die durch diese Synthesen dargestellten ein- oder zweifach substituierten Acetessigester spalten ebenso wie ihre Muttersubstanz und wie alle β-Ketosäuren von der Atomgruppierung: $-CO-\underset{|}{C}-COOH$ leicht CO_2 ab und gehen in Ketone über[3]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{R \quad R'}{C} \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH(RR') + CO_2^{4})$$

Außer dieser sog. „Ketonspaltung" lassen sich der Acetessigester und seine Derivate unter anderen Bedingungen auch der „Säurespaltung"[2]) unterwerfen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{R \quad R'}{C} \cdot COOH \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot COOH + \underset{R \quad R'}{CH} \cdot COOH^{4})$$

Zur **praktischen Ausführung** dieses ausgezeichneten Verfahrens, einfach oder zweifach substituierte Acetone oder Essigsäuren zu synthetisieren, stellt man zunächst die Natriumverbindung des Acetessigesters her.

Man löst ein Atomgewicht Natrium in ca. 95%igem Alkohol und versetzt diese Lösung von *Natriumäthylat* nach dem Abkühlen mit einem Molekulargewicht Acetessigester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot O$$

Zur Kondensation mit Halogenalkyl fügt man zu dieser alkoholischen Lösung des Natracetessigesters, der also nicht erst in fester Form isoliert zu werden braucht, allmählich und unter Umschütteln das Halogenalkyl — zweckmäßig im kleinen Überschuß — hinzu. Die Reaktion verläuft oft ziemlich heftig; sollte sie bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam zu Ende gehen,

---

[1]) E. J. Jones, A. *226*, 287 (1884).
[2]) W. Borsche, B. *42*, 601 (1909).
[3]) Vgl. z. B. J. Wislicenus, A. *190*, 257—281 (1877).
[4]) Der klaren Übersichtlichkeit halber sind in dem Schema nicht die Ester bez. Salze, sondern die freien Säuren geschrieben; dadurch fallen alle die selbstverständlichen Nebenreaktionen: Verseifung des Esters, Salzbildung der entstehenden Säuren in der gewöhnlich alkalischen Lösung fort, und das Bild wird wesentlich einfacher.

so erhitzt man kurze Zeit am Rückflußkühler. Der Prozeß ist zu Ende, wenn die zunächst stark alkalische Lösung neutral reagiert.

In den einfach alkylierten Acetessigester kann man auf die gleiche Weise auch ein zweites Natriumatom und darauf eine weitere beliebige Alkylgruppe usw. einführen.

Um aus dem Reaktionsgemisch den mono- oder di-substituierten Acetessigester zu gewinnen, wird zunächst der Alkohol abdestilliert, dann so viel Wasser hinzugefügt, daß die Salze sich eben lösen, und ausgeäthert.

Statt *Natriumäthylat* läßt sich auch *festes Ätznatron*[1]) oder *gekörntes amalgamiertes Zink*[2]) anwenden; früher wurde gewöhnlich *metallisches Natrium* benutzt.

Die Keton- und die Säurespaltung gehen stets gleichzeitig nebeneinander vor sich; jedoch tritt hauptsächlich die Säurespaltung ein, wenn man *konzentrierte* oder *alkoholische Kalilauge* oder *Natriumalkoholat*[3]) anwendet, dagegen die Ketonspaltung, wenn man *verdünnte Kalilauge*, *Barytwasser* oder *verdünnte Mineralsäure* gebraucht[4]). Um Ketone darzustellen, scheint Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* (1 Teil Säure und 2 Teile Wasser) am besten zum Ziele zu führen.

Darstellung von n-Oktyl-acetessigester (I) **und Bi-n-oktyl-acetessigester**[5]) (II):

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$.

II. $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$.

Ein Atomgewicht *Natrium* wird in der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zu der Lösung je ein Molekulargewicht Acetessigester und n-Oktyljodid gefügt. Nach dreistündigem Erhitzen des sich zuerst spontan erwärmenden Gemisches auf dem Wasserbade ist die Lösung neutral geworden, und Wasserzusatz scheidet nun den Oktyl-acetessigester als Öl ab, das abgehoben, mit geglühter Pottasche getrocknet und dann mehrfach fraktioniert destilliert wird. Siedepunkt: 280—282° (unkorr.).

Die Darstellung des Dioktyl-acetessigesters aus dem so erhaltenen Monoprodukt vollzieht sich ohne Schwierigkeit auf analoge Weise[6]).

b) Wie Alkylgruppen lassen sich auch Acylgruppen und die Reste der verschiedensten Ketone in den Acetessigester usw. einführen.

Jedoch entstehen hierbei primär stets O-Acylderivate, indem der Acetessigester in seiner Enolform reagiert[7]); die Umlagerung in die C-Acylkörper erfolgt leicht, teils durch einfaches Erhitzen auf 200°[8]), teils bereits unter dem Einfluß des Natracet-essigesters allein[9]).

Man arbeitet daher zweckmäßig bei der Darstellung von C-Acyl-acetessigester aus Säurechlorid und Natracet-essigester mit einem Überschuß des letzteren und setzt das Erhitzen noch längere Zeit fort[10]).

Im übrigen ist die **praktische Ausführung** dieser Prozesse der oben beschriebenen von Monoketonen (Methylketonen) im

[1]) V. Meyer, A. *250*, 123 (1888): Methylierung von Benzylcyanid.
[2]) O. Hofmann, A. *201*, 76 (1880).
[3]) Vgl. hierüber W. Dieckmann, B. *33*, 2671 (1900).
[4]) Vgl auch J. Wislicenus, A. *190*, 257 (1877); A. *206*, 308 (1880).
[5]) M. Guthzeit, A. *204*, 2 (1880). [6]) M. Guthzeit, l. c., S. 9.
[7]) Vgl.: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie. 4. Aufl. (1921). S. 256.
[8]) W. Wislicenus und H. Koerber, B. *34*, 218 u. 3768 (1901).
[9]) L. Bouveault und A. Bongert, Bl. [3], *27*, 1160; C. *1903*, I, 228.
[10]) Vgl. z. B.: J. Wislicenus, A. *242*, 24 (1887).

allgemeinen analog; nur muß man bei der Einführung der Acylgruppen in den Acetessigester wegen der leichten Zersetzlichkeit der Säurechloride den Natracetessigester als solchen isolieren. Dies geschieht in der Weise, daß man *metallisches Natrium* auf eine Lösung des Acetessigesters in trockenem Äther, Ligroin oder Benzol einwirken läßt[1]).

An die Bildung von C-Monobenzoyl-acetessigester nach folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot COOC_2H_5 + C_6H_5 \cdot COCl = CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 + NaCl$$

schließen sich aber sekundäre Reaktionen an, indem das entstandene stark saure Benzoylderivat sofort dem noch vorhandenen Natracetessigester Natrium entzieht, sodaß Acetessigester und Natrium-Benzoyl-acetessigester entstehen; der letztere setzt sich dann z. T. mit Benzoylchlorid zum Dibenzoylkörper um. Glatte Reaktion in dem gewünschten Sinne mit fast theoretischer Ausbeute erzielt man daher nur, wenn man nach folgender Gleichung arbeitet[2]):

2 Natracet-essigester + 1 Benzoylchlorid = Natrium-Benzoyl-essigester + Acetessigester + NaCl;

nach Ablauf dieser Umsetzung führt man dann den regenerierten Acetessigester durch Behandlung mit stetig abnehmenden Mengen *Natriumäthylat* und Benzoylchlorid wieder in die Reaktion zurück:

Darstellung von C-Monobenzoyl-acetessigester[2]). Auf je 100 g Acetessigester (1 Mol.) wendet man 35,4 g *Natrium* (2 Atome), die man in *Alkohol* zu 600 ccm löst, und 90 ccm Benzoylchlorid (1 Mol.) an. Letzteren füllt man in eine Bürette; den gesamten Acetessigester mischt man mit 300 ccm der Äthylatlösung, kühlt auf 5° ab und läßt unter beständigem Turbinieren 45 ccm Benzoylchlorid in 10—15 Min. zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 10—12° steigen darf. Nach halbstündigem Stehenlassen fügt man wieder 150 ccm *Äthylatlösung* und allmählich 22,5 cm Benzoylchlorid zu, läßt wieder eine Zeit lang stehen und setzt diese Behandlung mit immer der Hälfte des vorhergehenden Zusatzes fort, bis die 600 ccm Äthyllösung und 90 ccm Säurechlorid verbraucht sind. Nach dem letzten Zusatze läßt man 12 Stunden stehen, saugt durch ein Nutschfilter ab, wäscht mit etwas Äther nach, löst das rohe Salz direkt in der dreifachen Menge Wasser und gibt unter Eiskühlung Essigsäure bis zur beendeten Ölausfällung zu. Mit Äther extrahiert man dann den Benzoyl-acetessigester. Ausbeute: 165 g aus 100 g Acetessigester.

Zwei Acylgruppen lassen sich in den Acetessigester nur in der Weise einführen, daß ein O-Acetat des Diacetessigesters entsteht; die erste Acylgruppe bindet sich an Kohlenstoff, die zweite an Sauerstoff[3]):

$$CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5.$$

Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natrium-acetessigester sei auf die Literatur verwiesen[4]).

---

[1]) O. Hofmann, A. *201*, 76 (1880).

[2]) L. Claisen, A. *291*, 65—69 (1896). — Vgl. auch: E. Fischer und C. Bülow, B. *18*, 2131 (1885).

[3]) L. Claisen, A. *277*, 205 (1893). — L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 1244 (1900).

[4]) Siehe namentlich: J. Scheiber, B. *44*, 2422 (1911).

Die C-Acyl-acetessigester lassen sich auf drei verschiedene Arten hydrolytisch spalten:

A. Die Ketonspaltung führt zu Diketonen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH\begin{matrix}COOR' \\ CO \cdot R\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R + CO_2 + R' \cdot OH;$$

B. Die Säurespaltung ergibt β-Ketosäure-ester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH\begin{matrix}COOR' \\ CO \cdot R\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR' + CH_3 \cdot COOH.$$

C. Gleichzeitige Keton- und Säurespaltung führt zu Methylketonen;

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH\begin{matrix}COOR' \\ CO \cdot R\end{matrix} \xrightarrow{+2H_2O} CH_3 \cdot CO \cdot R + CO_2 + R' \cdot OH + CH_3 \cdot COOH.$$

Nach **Schema A** verwandelt sich z. B. C-Benzoyl-acetessigester durch bloßes Kochen mit Wasser am Rückflußkühler in Benzoylaceton (I)[1]), ebenso der aus Chlor-aceton und Natracetessigester darstellbare Acetonyl-acetessigester beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 160° in Acetonylaceton (II)[2]):

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH;$

II. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$

Die Spaltung nach **Schema B** erfolgt beim C-Benzoyl-acetessigester am glattesten mit 8—10%igem wässerigem Ammoniak. In diesem löst sich der Ester beim Schütteln zunächst klar auf, aber alsbald fällt unter freiwilliger Erwärmung ein Öl aus, das aus fast reinem Benzoyl-essigester besteht[3]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Darstellung von Benzoyl-essigester[4]). Man braucht den Benzoyl-acetessigester nicht zu isolieren, sondern geht zweckmäßig von dem rohen kochsalzhaltigen Natriumsalz aus, wie man es bei der Darstellung des Esters erhält (siehe oben S. 658). Man löst das Salz zu je 40 g in 100 ccm Wasser, fügt 9 g Salmiak, sowie 25 ccm 10%iges Ammoniak hinzu und erwärmt unter Umschütteln 5—10 Min. auf dem Wasserbade auf 35—40°. Dann äthert man aus, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, destilliert ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Ausbeute: ca. 100 g Benzoyl-essigester aus 100 g Acetessigester.

Das Verfahren verdient weitaus den Vorzug vor der Darstellung des Esters durch Kondensation von Essigester und Benzoëester[5]) (vgl. Kap. 17) und eignet sich allgemein zur Darstellung solcher Ketonsäure-ester $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, deren R·CO-gruppe weniger negativ ist als Acetyl[6]), also z. B. zur Synthese von Propionyl- und Butyryl-essigester.

---

[1]) L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 1244 (1900).
[2]) E. Fischer und C. Bülow, B. *18*, 2132 (1885).
[3]) C. Paal, B. *18*, 59 (1885). — L. Bouveault und A. Bongert, Bl. [3], *37* 1083; C. *1903*, I, 225.
[4]) L. Claisen, A. *291*, 70 (1896).
[5]) L. Claisen, B. *20*, 653 (1887).
[6]) L. Claisen, A. *277*, 204 (1893).

Die Umsetzung nach obigem **Schema C** verläuft nahezu quantitativ, wenn man C-Acyl-acetessigester mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° oder auch mit überschüssiger verdünnter Kalilauge erhitzt[1]). Man erhält so z. B. aus C-Butryl-acetessigsäure-methylester Methyl-propyl-keton:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_3H_7) \cdot COOC_2H_5 + 2\,H_2O = CH_3 \cdot COOH + CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Es stellt diese Reaktion das bequemste Verfahren zur Gewinnung von Methylketonen $CH_3 \cdot CO \cdot R$ aus den entsprechenden Säuren $R \cdot COOH$ dar.

c) Auch Di- und Poly-halogenalkyle reagieren mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters usw. unter brückenartiger Verknüpfung zweier Moleküle der Ester durch die verschiedensten zweiwertigen Reste[2]), z. B. in folgender Weise[3]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + NaCH \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} — CH_2 \cdot CH_2 — \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2NaBr$$

Äthylenbromid

Dieser α_1,α_2-Diacetyl-adipinsäureester bildet sich zu etwa 20% des angewandten Acetessigesters; das Hauptprodukt der Reaktion ist 1,1-Acetyl-trimethylen-carbonsäureester, der nach folgenden Gleichungen entsteht[4]):

$$\text{I. } CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 + Br \cdot CH_2 — CH_2 \cdot Br = CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 + NaBr$$

$$\text{II. } CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br}{\underset{|}{CNa}} \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 — CH_2}{\overset{/ \quad \backslash}{C}} \cdot COOC_2H_5 + NaBr$$

In analoger Weise reagiert Acetessigester (und ebenso Benzoyl-essigester) mit Trimethylenbromid unter Bildung des Acetyl-tetramethylen-carbonsäure-esters (I), der nach Verseifung zur freien Säure beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und in Aceto-tetramethylen (II) übergeht[5]):

$$\text{I. } CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \quad CH_2}{\overset{/ \quad \backslash}{C}} \cdot COOC_2H_5 \qquad \text{II. } CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 — CH_2}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}} — CH_2$$

Auch der oben erwähnte Diacetyl-adipinsäure-ester läßt sich in ein Tetramethylen-Derivat überführen. Behandelt man seine Dinatriumverbin-

---

[1]) L. Bouveault und A. Bongert, Bl. [3], *37*, 1083; C. *1903*, I, 225.

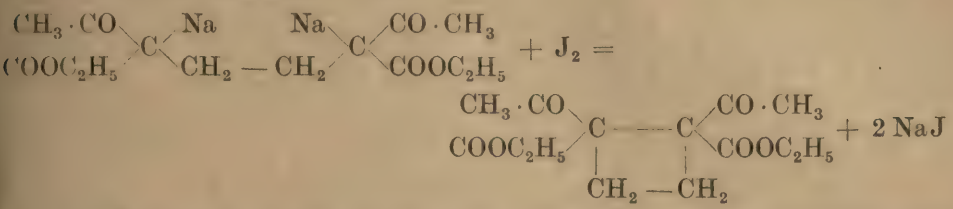
[2]) Die ganz ähnliche Verkettung zweier Moleküle Acetessigester durch Jod wurde bereits erwähnt (vgl. S. 630).

[3]) W. H. Perkin (jun.) und M. Obrembsky, B. *19*, 2045 (1886).

[4]) W. H. Perkin (jun.), B. *16*, 2136 (1883); Soc. *47*, 829.

[5]) W. H. Perkin, B. *16*, 208 u. 1787 (1883).

dung mit Jod, so erhält man durch innere Kondensation den Ester der Diacetyl-tetramethylen-dicarbonsäure[1]):



d) Sämtliche bisher behandelten Reaktionen des Natracetessigesters vollzogen sich am Kohlenstoffatom der Methylengruppe, indem hier eine neue C—C-Verknüpfung eintrat. Der Ester reagierte also in seiner Ketoform. Unter anderen Versuchsbedingungen vermag er auch in der Enolform zu reagieren. Es entstehen dann unter O—C-Verknüpfung esterartige Verbindungen.

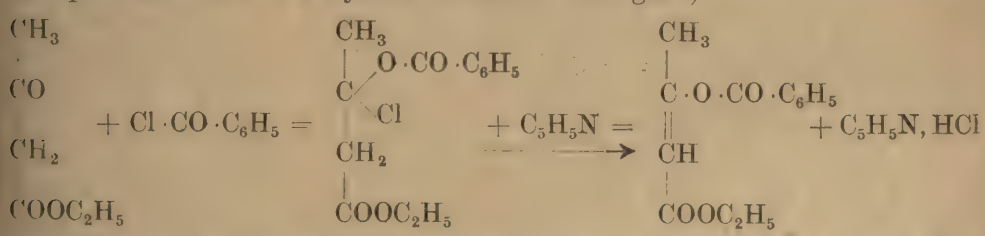
Läßt man auf Acet-essigester o-Ameisensäure-ester einwirken, so erhält man u. a. O-Alkylderivate (β-Äthoxy-crotonsäure-ester) von der Form: —C(OR) = CH —CO— nach folgender Gleichung[2]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + (C_2H_5O)_2CH \cdot OC_2H_5 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5 + OCH \cdot OC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

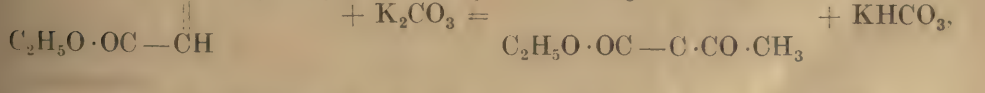
O-Äthyl-acetessigester

Ebenso gelangt man zu O-Acidyl-Essigester, wenn man Säurechloride bei Gegenwart von Pyridin oder anderen tertiären Basen auf Acet-essigester (und überhaupt auf Körper mit der Gruppierung —CO—CH_2—CO—) einwirken läßt[3]).

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen. Zunächst lagert sich das Säurechlorid an das Ketocarbonyl an, sodann wird dem Additionsprodukt durch das Pyridin Salzsäure entzogen[4]):



Während sich diese O-Acyl-acetessigester in Berührung mit alkalischen Agentien, z. B. mit Kaliumcarbonat, leicht in die Alkalisalze der entsprechenden C-Acyl-verbindungen umwandeln (vgl. oben), z. B.:



[1]) W. H. Perkin (jun.) und M. Obrembsky, B. *19*, 2045 (1886).

[2]) L. Claisen, B. *26*, 2729 (1893). — Vgl. auch B. *29*, 1005 (1896). — L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 3778 (1900).

[3]) L. Claisen, A. *291*, 106 u. 110 (1896); *297*, zweite Fußnote (1897). — L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 1242 (1900). — L. Bouveault und A. Bongert, Bl. [3], 27. 1160; C. *1903*, I, 228.

[4]) L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 1243 (1900).

lassen sich die O-Alkyl-acetessigester nicht in die C-Alkyl-verbindungen umlagern[1]).

Über die wichtige und allgemein anwendbare Kondensation von Acetessigester mit Aldehyden siehe weiter unten (S. 704ff.) und den Abschnitt „Aldehyde und Ketone" (Bd. 3).

2. Malonestersynthesen.

Die Malonsäure-ester enthalten ebenfalls die Gruppe: —CO—CH_2—CO—, also eine „saure Methylengruppe", und reagieren daher in ganz ähnlicher Weise wie der Acetessigester.

a) Über die Natriumverbindungen lassen sich die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch eine oder zwei Alkylgruppen ersetzen[1]). Jedoch unterscheiden sich die so erhaltenen homologen Malonsäure-ester dadurch von den entsprechenden Derivaten des Acetessigesters, daß sie bei der Verseifung mit Kalilauge nicht zerfallen (Ketonspaltung des Acetessigesters), sondern die freien substituierten Malonsäuren liefern. Diese geben beim Erhitzen auf höhere Temperatur Kohlendioxyd ab und gehen in Monocarbonsäuren über, z. B.:

$$\underset{\text{Natrium-malonsäure-ester}}{\begin{matrix}\text{COOR}\\\text{COOR}\end{matrix}\!\!>\!\text{CHNa}} \xrightarrow{+\,\text{J}\cdot\text{C}_2\text{H}_5} \begin{matrix}\text{COOR}\\\text{COOR}\end{matrix}\!\!>\!\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \begin{matrix}\text{COOH}\\\text{COOH}\end{matrix}\!\!>\!\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$$

$$\rightarrow \underset{\text{Buttersäure}}{\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3} + \text{CO}_2$$

Für die Darstellung der homologen Essigsäuren nach diesem Schema eignet sich Malonester besser als Acetessigester, weil bei diesem die Keton- und Säurespaltung (vgl. oben) häufig gleichzeitig nebeneinander verlaufen, so daß Gemische entstehen[2]) (vgl. im übrigen den Abschnitt „Carboxylgruppe".

b) Ebenso wie Natracetessigester (vgl. oben S. 660) reagiert nach der Perkinschen Methode Natrium-malonester mit Äthylen[3])- und Trimethylenbromid[4]):

$$\begin{matrix}\text{COOC}_2\text{H}_5\\\text{COOC}_2\text{H}_5\end{matrix}\!\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{Na}\\\text{Na}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{Br}\cdot\text{CH}_2\\\text{Br}\cdot\text{CH}_2\end{matrix}\!\!>\!\text{CH}_2 = \begin{matrix}\text{COOC}_2\text{H}_5\\\text{COOC}_2\text{H}_5\end{matrix}\!\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{CH}_2\\\text{CH}_2\end{matrix}\!\!>\!\text{CH}_2 + 2\,\text{NaBr}$$

Der so gebildete Ester läßt sich mit alkoholischer Kalilauge zur Tetramethylendicarbonsäure (I) verseifen, die beim Erhitzen im Ölbad auf 210° in Tetramethylen-monocarbonsäure (II) übergeht:

$$\underset{\text{I.}}{\begin{matrix}\text{COOH}\\\text{COOH}\end{matrix}\!\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{CH}_2\\\text{CH}_2\end{matrix}\!\!>\!\text{CH}_2} \rightarrow \underset{\text{II.}}{\begin{matrix}\text{CH}_2-\text{CH}_2\\|\qquad\quad\\\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{COOH}\end{matrix}} + \text{CO}_2$$

In analoger Weise reagiert Malonsäure-ester mit *Natrium* und Dibrombernsteinsäure-ester unter Bildung von Trimethylen—1,1,2,3-tetracarbon-

---

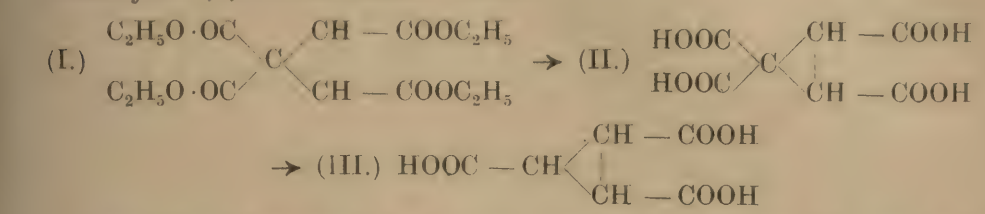
[1]) L. Claisen und E. Haase, B. *33*, 3778 (1900).

[2]) Vgl. z. B.: J. Wislicenus, A. *212*, 249 (1882). — C. A. Bischoff, B. *28*, 2616 (1895).

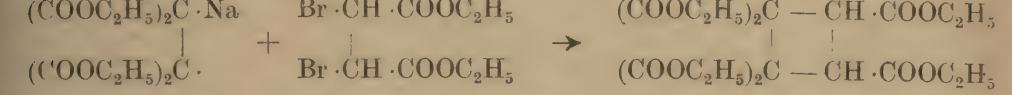
[3]) W. H. Perkin (jun.), B. *17*, 54 (1884).

[4]) W. H. Perkin (jun.), B. *16*, 208 (1883).

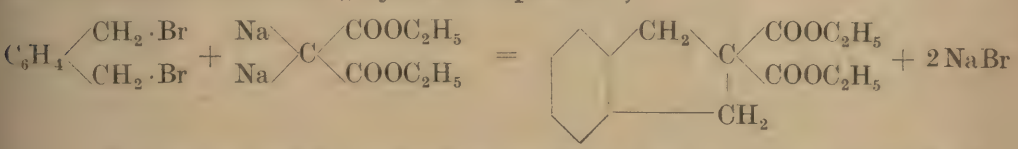
säure-ester (I), der beim Kochen mit Natronlauge in die freie Tetracarbonsäure (II) übergeht, die ihrerseits beim Erhitzen im Ölbade auf 190—200° Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure liefert:



Geht man statt von dem Malonsäure-ester von dem aus ihm leicht darstellbaren (vgl. oben S. 630) Äthan-tetracarbonsäure-äthylester aus und kondensiert dessen Dinatriumverbindung mit Dibrom-bernsteinsäure-äthylester, so gelangt man zum Tetramethylen-1,1,2,2,3,4-hexacarbonsäure-äthylester[1]):



Die Perkinsche Methode läßt sich auch auf aromatische Verbindungen mit zwei orthoständigen halogenierten Seitenketten anwenden, wobei ein kondensiertes System aus einem Benzolring und einem hydrierten 5-ring entsteht. Läßt man z. B. o-Xylylenbromid mit Natrium-malonsäureester nach der folgenden variierten Vorschrift reagieren, so bildet sich ein Dicarbonsäure-ester des „Hydrindo-naphtens“[2]):



Darstellung von Hydrindo-naphten-dicarbonsäure[2]). Eine zwei Atomen entsprechende Menge *Natrium* wird in dem achtfachen Gewicht *Alkohol* gelöst und die gebildete halbfeste Masse mit dem dreifachen Gewicht Äther in einem Kolben gleichmäßig verteilt. Hierzu gießt man nun in rascher Folge eine Lösung von einem Mol. Bromid in 5 Teilen Äther und von einem Mol. Malonsäure-ester in der gleichen Menge Äther. Nach dreistündigem Stehenlassen wird der Äther von dem Niederschlag abgegossen und abdestilliert. Der Rückstand davon, sowie der Niederschlag wird nun mit alkoholischem Kali gekocht (etwa 10 Minuten), bis keine Trübung auf Wasserzusatz stattfindet, der Alkohol vollständig verjagt, der Rückstand in viel Wasser gelöst und die Flüssigkeit abfiltriert. Zur Abscheidung der Säure säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert, wenn nötig, noch einmal und äthert aus. Ausbeute (nach Umkrystallisieren aus Wasser): 75% der Theorie.

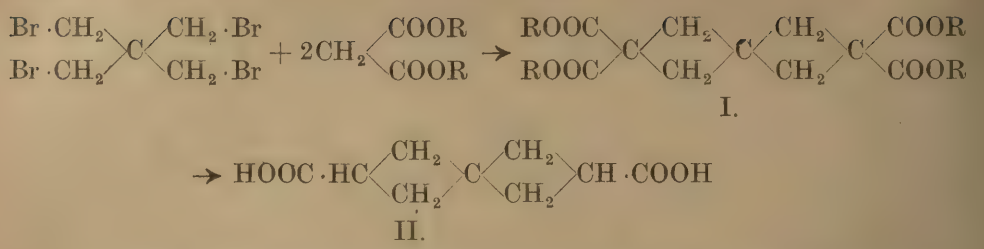
Zu einem Doppelvierring gelangt man durch Kondensation von Malonester mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits in Gegenwart von *Natrium*. Der zunächst entstehende Tetracarbonsäureester (I) geht beim Verseifen und Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in Spiroheptan-dicarbonsäure (II) über[3]):

---

[1]) Y. Shibata, B. *43*, 2619 (1910); hier findet sich eine Literaturzusammenstellung über Tetramethylen-carbonsäuren.

[2]) A. Baeyer und W. H. Perkin (jun.), B. *17*, 122 (1884).

[3]) H. Fecht, B. *40*, 3888 (1907).



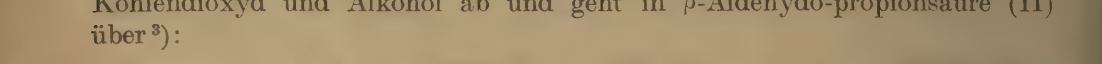
I.

II.

Darstellung von Spiroheptan-dicarbonsäure[1]. Man löst 40 g Pentaerythrit-tetrabromhydrin in siedendem Amylalkohol und versetzt in Zwischenräumen von je einem Tag viermal mit einer Auflösung von 2 g *Natrium* + 10 g Malonsäure-methylester in *Amylalkohol*. Nach dem viertägigen Stehen bläst man den größten Teil des Amylalkohols mit Wasserdampf ab, kocht das Öl 3 Stunden mit alkoholischem Kali, entfernt den Alkohol, säuert an und äthert aus. Der Ätherrückstand wird direkt destilliert und das Destillat aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute: 15—20% der Theorie.

c) Auch Säurechloride und -bromide lassen sich mit Natrium-malon-säure-ester kondensieren, sowohl die Haloide einbasischer wie zweibasischer, aliphatischer wie aromatischer Säuren[2]) (vgl. den Abschnitt „Carboxylgruppe", Bd. 3).

d) Zu β-Aldehydo-fettsäuren gelangt man auf folgendem Wege. Durch 4stündiges Erhitzen von Natrium-malonsäure-äthylester mit Bromacetal in zugeschmolzenem Rohr auf 130—140° erhält man das normale Kondensationsprodukt (I), das beim Verseifen mit alkoholischem Kali die freie Acetal-malonsäure liefert. Diese spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° Kohlendioxyd und Alkohol ab und geht in β-Aldehydo-propionsäure (II) über[3]):



In derselben Weise erhält man aus Methyl-malonsäure-ester β-Aldehydo-isobuttersäure: $CHO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$.

e) Erwähnt sei endlich eine Darstellungsweise von ω-Aminosäuren mittelst Malonester und bromierten Phtalimidderivaten nach der von Gabriel entwickelten Methode (siehe im übrigen den Abschnitt: „Aminosäuren", Bd. 4).

3. Synthesen mittels Cyanverbindungen.

a) Bei der Darstellung von Nitrilen durch Einwirkung von Cyankalium auf Halogenalkyle, alkylschwefelsaure Salze, aromatische sulfonsaure Salze, Phosphorsäureester der Phenole, Bisulfit-Additionsverbindungen Schiffscher Basen und Diazoverbindungen (vgl. den Abschnitt „Cyan-

[1]) H. Fecht, B. *40*, 3888 (1907).

[2]) Siehe besonders: J. Scheiber, B. *42*, 1318 (1909) u. *44*, 2422 (1911), wo sich ausführliche Literaturangaben finden.

[3]) W. H. Perkin und C. H. G. Sprankling, Soc. *75*, 11 u. Proc. 1897/98, 112; C. *1899*, I, 557 u. *1898*, II, 16.

gruppe", Bd. 3) vollziehen sich ebenfalls Kernkondensationen unter Abspaltung anorganischer Salze (Alkalihaloid, -sulfat, -sulfit, -phosphat).

Die Reaktionen haben namentlich zum Aufbau aliphatischer oder fettaromatischer Säuren der verschiedensten Art eine große praktische Bedeutung. Denn sie gestatten, aliphatisch gebundene Wasserstoffatome oder Hydroxylgruppen in beliebigen Verbindungen nach folgendem Schema durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, die ihrerseits zur Aldehyd- oder primären Alkoholgruppe reduziert werden kann:

$$\begin{matrix} X\cdot H \\ X\cdot OH \end{matrix} \searrow\nearrow X\cdot Hlg. \rightarrow X\cdot CN \rightarrow X\cdot COOH \rightarrow X\cdot CHO \rightarrow X\cdot CH_2OH$$

Man kann also auf diese Weise jeden Alkohol in den nächst höheren Homologen überführen.

Um z. B. vom Äthyl- zum Propylalkohol zu gelangen, kann man den folgenden Weg einschlagen[1]). Man stellt zunächst Äthylcyanid dar, indem man gepulvertes Cyankalium mit Chloräthyl, das in seinem dreifachen Gewicht Alkohol gelöst ist, in zugeschmolzenen Röhren auf 100—105° erhitzt, verseift das Nitril zu Propionsäure und führt diese durch Destillation eines innigen Gemisches von propionsaurem und ameisensaurem Kalk in Propionaldehyd über, der durch naszierenden Wasserstoff zu Propylalkohol reduziert werden kann.

Die Umsetzung zwischen Cyankalium und Alkyljodid erfolgt in der Regel nicht, wenn man die trockenen Substanzen aufeinander einwirken läßt, sondern erst bei Anwesenheit von wässerigen Alkoholen[2]). In einigen Fällen vollzieht sich die Reaktion dann schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen muß man längere Zeit am Rückflußkühler kochen oder in zugeschmolzenen Glasröhren auf höhere Temperatur erhitzen. Gewöhnlich löst man das Halogenalkyl in so viel Alkohol, daß die Lösung beim Zusatz der in wenig Wasser gelösten äquivalenten Cyankaliummenge klar bleibt, und kocht kürzere oder längere Zeit am Rückflußkühler.

Sowohl in aliphatischen Verbindungen, wie in Seitenketten aromatischer Körper ist Halogen gegen Cyan austauschbar, nicht aber direkt an den Benzolkern gebundenes Halogen, wenigstens nicht so leicht, daß die Reaktion als Darstellungsmethode in Betracht käme.

Auch Polynitrile können dargestellt werden, z. B. erhält man aus Äthylenbromid das Bernsteinsäure-nitril[3]):

$$\begin{matrix} CH_2\cdot Br \\ | \\ CH_2\cdot Br \end{matrix} + \begin{matrix} KCN \\ KCN \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\cdot CN \\ | \\ CH_2\cdot CN \end{matrix} + 2\,KBr$$

Läßt man Cyankalium auf Halogenhydrine einwirken, so entstehen Oxynitrile, z. B. geht Äthylen-chlorhydrin in Äthylen-cyanhydrin über, das beim Verseifen β-Oxy-propionsäure ($CH_2OH\cdot CH_2\cdot COOH$) liefert[4]):

[1]) A. Rossi, A. *159*, 79 (1871).
[2]) L. Henry, C. r. *104*, 1181; B. *20*, 363 (1887).
[3]) Ad. Claus, A. *191*, 34 (1878). — A. P. N. Franchimont, B. *5*, 1048 (1872).
[4]) J. Wislicenus, A. *128*, 4 (1863).

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot Cl \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix} + KCl$$

Für die Darstellung tertiärer Nitrile, z. B. des Nitrils der Trimethylessigsäure (Trimethyl-acetonitril):

$$(CH_3)_3C \cdot J \rightarrow (CH_3)_3C \cdot CN$$

verwendet man an Stelle von Cyankalium zweckmäßiger dessen Doppelsalz mit Cyanquecksilber: $Hg(CN)_2 \cdot 2\,KCN$, und arbeitet ohne Lösungsmittel, weil die tertiären Halogenatome sowohl mit Wasser, wie mit Alkohol zu leicht reagieren[1]).

Unter gewissen Umständen erhält man durch Einwirkung von Metallcyaniden, besonders von Cyansilber, auf Halogenalkyl, nicht Nitrile, sondern Carbylamine (Isonitrile[2])). Dieser Reaktionsverlauf tritt dann ein, wenn unter den gegebenen Versuchsbedingungen das Cyanid mit dem Carbylamin eine beständige Verbindung bilden kann[3]).

b) Sowohl halogenierte Fettsäuren, als auch Fettsäurechloride und -bromide tauschen bei Einwirkung von Cyankalium ebenfalls ihr Halogen gegen Cyan aus.

So erhält man z. B. aus Chlor-essigsäure (I) die Cyan-essigsäure (II), das Mononitril der Malonsäure, in die sie bei der Verseifung übergeht (III):

$$\underset{\text{I.}}{Cl \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{II.}}{CN \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{III.}}{COOH \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

c) Bei der Umsetzung von Säurehaloiden mit Cyanmetallen muß aus demselben Grunde wie bei den tertiären Halogenverbindungen (siehe oben) ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Höher siedende Säurehalogenide, z. B. Benzoylchlorid, destilliert man über Quecksilbercyanid[4]), niedrig siedende, z. B. Acetylchlorid, erhitzt man mit Silbercyanid im Einschlußrohr[5]).

Die so dargestellten Acidylcyanide liefern bei der Verseifung mit konz. Salzsäure α-Ketosäuren, z. B. geht Acetylcyanid in Brenztraubensäure (α-Keto-propionsäure) über[6]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CN \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH.$$

Ebenfalls Nitrile von Ketosäuren erhält man durch Umsetzung halogenierter Ketone mit Cyankalium, z. B. das Nitril der Acetessigsäure (Cyanaceton) aus Chlor-aceton[7]):

---

[1]) A. Butlerow, A. *170*, 154 (1873).

[2]) Gautier, A. *151*, 239 (1869).

[3]) H. Guillemard, C. r. *144*, 141; C. *1907*, I, 949. — Vgl. ferner: C. r. *143*, 1158; *144*, 326; Bl. [4], *1*, 530; A. ch. [8], *14*, 311; C. *1907*, I, 669, 1186; II, 392; *1908*, II, 583. — Siehe auch: J. U. Nef, A. *309*, 157 (1900). — F. Kaufler und C. Pomeranz, M. *22*, 492 (1901).

[4]) A. Wöhler und J. Liebig, A. *3*, 267 (1832).

[5]) H. Hübner, A. *120*, 334 (1861); *124*, 315 (1862) u. *131*, 68 (1864). — Vgl.: L. Claisen und J. Shadwell, B. *11*, 1564 (1878). — L. Claisen und E. Moritz, B. *13*, 2121 (1880).

[6]) L. Claisen und J. Shadwell, B. *11*, 620 u. 1564 (1878).

[7]) A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson, B. *15*, 2679 (1882). — S. W. James, A. *231*, 245 (1885).

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

d) In Nitrilen, welche zwischen der Cyangruppe und einem anderen sauren Radikal, wie z. B. der Phenyl- oder der Carboxylgruppe, eine Methylengruppe enthalten, sind die Wasserstoffatome der letzteren, genau ebenso wie im Acetessigester und Malonsäureester (siehe oben) durch Alkylgruppen, Acidylreste usw. ersetzbar (vgl. S. 655ff. u. 662ff.).

Aus Benzylcyanid und Benzylchlorid läßt sich z. B. mit Hilfe von *Natriumäthylat* α-Phenyl-hydrozimtsäure-nitril gewinnen [1]):

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN \xrightarrow{+ NaO \cdot C_2H_5} C_6H_5 \cdot CH(Na) \cdot CN \xrightarrow{Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Aus Cyan-essigester, Jodäthyl und Natriumäthylat entsteht Äthyl-cyanessigester (das Mononitril der Äthyl-malonsäure)[1]):

$$CH_2 \begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + J \cdot C_2H_5 + NaO \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot CH \begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaJ + C_2H_5 \cdot OH$$

In analoger Weise läßt sich α-Cyan-propionsäureester mit α-Brom-propionsäure-ester zu sym.-Dimethyl-cyanbernsteinsäure-diäthylester kondensieren [2]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \cdot CNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ Br \cdot CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CN \cdot C\text{———}CH \\ | & | \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{matrix} + NaBr$$

e) Kondensiert man die Natriumverbindungen derartiger Nitrile mit Säurechloriden, so gelangt man zu Mononitrilen zweibasischer Ketosäuren. Man erhält z. B. Acetyl-cyan-essigester aus Cyan-essigester und Acetylchlorid [3]):

$$\begin{matrix} C_2H_5O \cdot OC \\ CN \end{matrix} > CHNa + Cl \cdot CO \cdot CH_3 = \begin{matrix} C_2H_5O \cdot OC \\ CN \end{matrix} > CH \cdot CO \cdot CH_3$$

Darstellung von Acetyl-cyan-essigester [4]). — Man vermischt eine Lösung von 23 g Cyan-essigester in 23 g Alkohol mit einer Lösung von 4,6 *Natrium* in 60 ccm *Alkohol* und sodann mit einer Mischung von 8 g Acetylchlorid in 20 g Äther, erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, destilliert ab, löst in Wasser, schüttelt den unverändert gebliebenen Cyan-essigester mit Äther aus, säuert die wässerige Schicht an und extrahiert wieder mit Äther. Der Rückstand des Äthers wird im Vakuum destilliert.

---

[1]) A. Meyer, B. *21*, 1308 (1888). — H. Janssen, A. *250*, 129 (1889). — Vgl. auch: M. Buddeberg, B. *23*, 2066 (1890).

[1]) L. Henry, C. r. *104*, 1618; B. *20*, R. 477 (1887).

[2]) N. Zelinsky, B. *21*, 3165 (1888).

[3]) A. Haller und A. Held, C. r. *105*, 115; vgl. auch *104*, 1627; B. *21*, 563 u. 477 (1887).

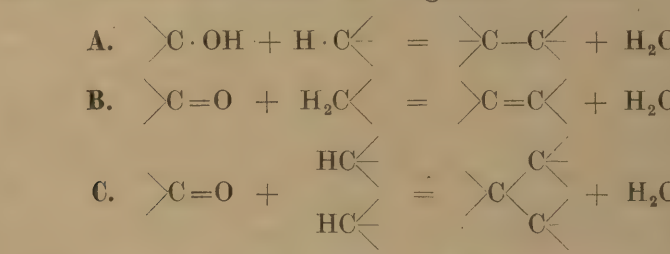
[4]) Über eine andere Darstellungsweise des Esters siehe: A. Haller und A. Held, C. r. *106*, 210; B. *21*, R. 187 (1888).

Kapitel 12.

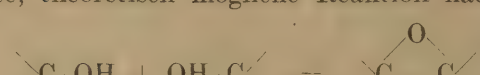
Kondensation unter Abspaltung von Wasser.

Synthetische Prozesse, die zu neuen Verknüpfungen von Kohlenstoffatomen führen und unter Abspaltung von Wasser verlaufen, bilden die weitaus am häufigsten angewendeten Kondensationsreaktionen.

Sie verlaufen nach einem der folgenden Schemas:



Eine vierte, theoretisch mögliche Reaktion nach folgendem Schema:



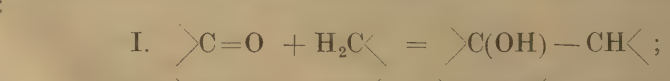
findet im allgemeinen nicht statt.

Als hydroxylhaltige Reaktionskomponente des Schemas A kommen primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole, ferner Formaldehyd in seiner Orthoform als Methylenglykol, sowie Carbonsäuren, nicht dagegen Phenole in Betracht.

Die carbonylhaltige Reaktionskomponente des Schemas B und C liefern sowohl Aldehyde und Ketone, als auch Säure-anhydride.

Die nur Wasserstoff abspaltenden Gegenkomponenten der Schemas A, B und C können den allerverschiedensten Körperklassen angehören. Voraussetzung für die Reaktionsfähigkeit ist eine gewisse „Beweglichkeit" der Wasserstoffatome, wie sie u. a. durch die Nähe ungesättigter Radikale hervorgerufen wird (vgl. oben S. 557, 654). Eine besonders wichtige Rolle spielen auch hier die „sauren Methyl- und Methylengruppen", worauf an den betreffenden Stellen noch zurückzukommen sein wird.

Bei den nach Schema B verlaufenden Kondensationen findet man sehr häufig, daß in erster Phase der Reaktion unter „Aufrichtung" des Carbonylsauerstoffatoms eine Addition der Reaktionskomponenten stattfindet (I), der dann erst die eigentliche Kondensation unter Wasserabspaltung (II) folgt:



Die Reaktionen nach Schema A und B können sich sowohl innerhalb eines Moleküls („innere oder monomolekulare Kondensation"), als auch zwischen zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen („dimolekulare Kondensation") abspielen. Die Reaktionen nach Schema C gehen zwischen drei Molekülen vor sich („trimolekulare Kondensation").

Es sei vorausgeschickt, daß zuerst Baeyer die Kondensation sauerstoffhaltiger Verbindungen, namentlich der Aldehyde, mit

aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen beschrieben hat. Dann wurden andere sauerstoffhaltige Verbindungen: Säuren (durch Merz), Alkohole (durch Victor Meyer, W. Hemilian u. a.) bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit in gleicher Richtung untersucht.

Aus der äußerst umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand können hier selbstverständlich nur einige wenige Beispiele gegeben werden, die entweder von großem theoretischen Interesse sind oder als wichtige Darstellungsmethoden Bedeutung besitzen.

Die Einteilung des Stoffs erfolgte nach der Körperklasse der sauerstoffhaltigen Reaktionskomponente. Es werden zuerst Alkohole, sodann Aldehyde (oder Ketone) und endlich Carbonsäuren behandelt.

Über die zahlreichen Kondensationsmittel, die für diese Reaktionen angewendet werden, die also Wasserabspaltend wirken, siehe Kap. 3, S. 575 ff., und Tabelle 3, S. 740.

I. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und anderen Verbindungen.

Die hierher gehörigen Kondensationen verlaufen nach Schema A (vgl. S. 668). Gegenkomponenten sind: Kohlenwasserstoffe, sowie deren Halogen- und Nitroderivate, ferner ebenfalls Alkohole, sodann Phenole, aromatische Amine, Aldehyde und endlich Carbon- und Sulfosäuren.

1. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen sowie deren Halogen- und Nitroderivaten.

a) *Aromatische Alkohole kondensieren sich mit Benzolkohlenwasserstoffen, ferner mit Thiophen*[1]) *oder Pyrrol*[2]) *unter Wasseraustritt bei Gegenwart bestimmter Kondensationsmittel.* Als solche dienen bei sekundären Alkoholen gewöhnlich *Phosphorpentoxyd* oder *Zinntetrachlorid*, bei primären meistens *konzentrierte Schwefelsäure.*

Das neu eintretende Alkyl tritt zu einer schon vorhandenen Seitenkette in die p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung.

So entsteht aus Benzylalkohol und Benzol unter der Wirkung von *konzentrierter, mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure* bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute Diphenylmethan[3]):

$$C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Auf analoge Weise bildet sich Triphenylmethan, wenn man eine Lösung von Benzhydrol (Diphenylcarbinol) in Benzol mit *Phosphorpentoxyd* im Rohr 4 Stunden lang auf 130—140° erhitzt[4]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH + C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - C_6H_5 + H_2O.$$

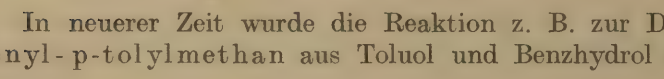
Die Ausbeute beträgt ca. 50% des Hydrols an Triphenylmethan. Die Reaktion geht bei Anwendung substituierter Benzhydrole, z. B. mit den

[1]) L. E. Levi, B. *19*, 1624 (1886).
[2]) M. Dennstedt, B. *23*, 2562 (1890).
[3]) V. Meyer und C. Wurster, B. *6*, 964 (1873).
[4]) W. Hemilian und Schrank, B. *7*, 1203 (1874).

p-Aminoderivaten und ihren am Stickstoff alkylierten Substitutionsprodukten, noch glatter vor sich, und auf der anderen Seite lassen sich auch Monohalogenbenzole und -toluole, o- und p-Nitrotoluol[1]), Nitro-m-xylol, α-Nitro-naphtalin[2]) usw. anwenden.

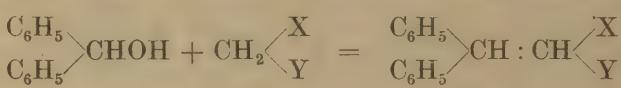
Geht man vom Fluoren-alkohol aus, so gelangt man in derselben Weise zum Diphenylen-phenyl-methan (9-Phenyl-fluoren)[3]):

In neuerer Zeit wurde die Reaktion z. B. zur Darstellung von Diphenyl-p-tolylmethan aus Toluol und Benzhydrol wieder aufgegriffen:



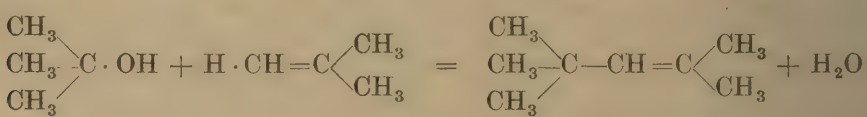
Darstellung von Diphenyl-p-tolylmethan[4]). 2 g Benzhydrol werden in warmem Toluol gelöst und nach Zugabe von 2 g *Zinntetrachlorid* 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wäscht man mit Wasser, hebt das Toluol ab und schüttelt es zur Entfernung der letzten Spuren $SnCl_4$ mit Sodalösung durch. Das wieder abgehobene und filtrierte Toluol hinterläßt beim Eindunsten in guter Ausbeute das Diphenyl-tolyl-methan in krystallinischer Form.

Benzhydrol und seine Derivate sowie verschiedene diarylierte sekundäre Carbinole kondensieren sich ferner mit sauren Methylenverbindungen (z. B. mit β-Ketosäureestern, β-Diketonen usw.) nach folgendem Schema[5]):



b) Von den aliphatischen Alkoholen gehen nur die höheren vom Butylalkohol aufwärts einigermaßen glatt diese Kondensation ein.

Es liefert z. B. tertiärer Butylalkohol durch Kondensation mit Isobutylen in Gegenwart von *Chlorzink* oder *Schwefelsäure* Isobutyl-isobutylen[6]):



c) Synthese nitrierter Alkohole. — Formaldehyd und Acetaldehyd setzen sich unter gewissen Bedingungen mit Nitro-paraffinen (Nitro-methan, -äthan, -propan usw.) um unter Bildung der Kohlenstoffkette

---

[1]) F. Bayer & Co., D. R. P. 63743; Frdl. *3*, 128.

[2]) F. Bayer & Co., D. R. P. 64306; Frdl. *3*, 129.

[3]) W. Hemilian; vgl.: M. Hanriot und O. Sainte-Pierre, B. *22*, R. 660 (1889).

[4]) A. Bistrzycki und J. Gyr, B. *37*, 659 (1904). — Vgl. auch: E. u. O. Fischer, A. *194*, 263 (1878).

[5]) R. Fosse, C. r. *145*, 1290; C. *1908*, I, 643.

[6]) A. Wischnegradsky, B. *16*, 398 (1883); A. *190*, 328 (1878). — Vgl. auch: A. Baeyer, B. *6*, 224 (1873).

$NO_2 \cdot \overset{|}{C} - \overset{|}{C} \cdot OH$, indem sie sich wie Glykole verhalten[1]) und nach Schema A (S. 668) reagieren, z. B.[2]):

$$\begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + OH \cdot CH_2OH = \begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2OH + H_2O;$$

Nitro-äthan — Methylen-glykol — prim. Nitro-propyl-alkohol

$$\begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + 2\,OH \cdot CH_2OH = \begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

tert. Nitro-isobutyl-glykol

Es können — entweder gleichzeitig oder nacheinander — ebensoviel Moleküle Aldehyd reagieren, als das die Nitrogruppe gefesselt haltende Kohlenstoffatom noch außerdem Wasserstoffatome trägt. Im Nitromethan lassen sich z. B. alle drei Wasserstoffatome gegen die Carbinolgruppe austauschen:

$$NO_2 \cdot CH_3 + 3\,OH \cdot CH_2OH = NO_2 \cdot C\!<\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Nitro-isobutyl-glycerin

Als Kondensationsmittel dient hierbei eine kleine Menge *Ätzkali* oder besser *Kaliumcarbonat*. Am heftigsten reagiert Formaldehyd, weniger heftig Acetaldehyd; die höheren Homologen wirken träger und die polymeren Aldehyde überhaupt nicht. Die Ausbeuten erreichen oft die Theorie.

Darstellung von prim. Nitro-propylalkohol[3]). Man schüttelt 30 g 35%ige Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und 25 g Nitro-äthan unter Zusatz einiger kleiner Stücke *Kaliumcarbonat*, äthert aus und kühlt den Ätherrückstand in Kältemischung, wobei sich das nebenher entstandene Isobutyl-glykol (siehe oben) in fester Form abscheidet. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird dann im Vakuum destilliert.

Im übrigen siehe über Kondensationen von Aldehyden mit Nitroparaffinen nach Schema B und C weiter unten (S. 680).

2. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen untereinander.

Durch Wechselwirkung zwischen Alkoholen und Natriumalkoholaten verketten sich zwei niedrigere Alkohole unter Wasseraustritt zu einem höheren Alkohol:

$$C_mH_{2m+1} \cdot OH + C_nH_{2n+1} \cdot OH = C_{m+n}H_{2(m+n)+1} \cdot OH + H_2O$$[4]).

Z. B. bildet sich aus zwei Molekülen Propylalkohol nach Schema A 3-Methyl-n-amylalkohol:

---

[1]) M. Apel und B. Tollens, A. *289*, 36 (1896). — Man kann die Reaktion auch als einen aldolartigen Additionsprozeß auffassen:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NO_2$$

[2]) L. Henry, C. r. *120*, 1265 u. *121*, 210; Rec. *16*, 250 u. *17*, 1; B. *28*, R. 606 u. 774 (1895); C. *1895*, II, 156 u. 525. — L. Henry, B. B. [3], *33*, 115; C. *1897*, I, 741.

[3]) L. Henry, a. a. O. (C. *1897*, I, 741).

[4]) M. Guerbet, C. r. *135*, 172; C. *1902*, II, 567.

$$\begin{matrix}OH\cdot CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 = \begin{matrix}OH\cdot CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 + H_2O$$

Bemerkt sei, daß Methyl-alkohol nicht in der angegebenen Weise reagiert. Im übrigen sei bezüglich dieser ziemlich allgemein anwendbaren Reaktion auf die Originalliteratur verwiesen.

3. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Phenolen (sowie Phenoläthern).

a) *Bei Gegenwart wasserentziehender Mittel* (Erhitzen mit *Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Alkalibisulfat*[2]*, Magnesiumchlorid*[3]) u. a.) *kondensieren sich höhere aliphatische Alkohole mit Phenolen unter Wasseraustritt* nach Schema A *in der Weise, daß das Alkyl in den Benzolkern der Phenole in p-Stellung zu deren Hydroxylgruppe eintritt*[4]):

$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{C_4H_9\cdot OH} + C_6H_5\cdot OH = \underset{\text{p-Isobutylphenol}}{C_4H_9\cdot C_6H_4\cdot OH} + H_2O$$

Ebenso entsteht aus Benzylalkohol und Phenol: p-Oxydiphenyl-methan. Als Nebenprodukte, beim Methyl-alkohol sogar als Hauptprodukt, treten Phenol-äther auf.

b) Hierher gehört auch die Kondensation zwischen Phenol und Formaldehyd zu o- und p-Oxy-benzyl-alkohol, da man anzunehmen geneigt ist, daß der Aldehyd in der alkalischen Lösung in seiner Orthoform als Methylen-glykol reagiert[5]) (vgl. oben S. 670/671):

$$CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\,[1]\\CH_2OH\,[4]\text{ u. }[2]\end{matrix} + H_2O.$$

Darstellung von Saligenin (Salicylalkohol) und p-Oxybenzylalkohol. — Man löst das Phenol in etwas mehr als einem Molekül *verdünnter Natronlauge* und läßt nach Zusatz eines Moleküls der käuflichen, 40%igen Formaldehydlösung stehen, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Dann wird mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert. Das unangegriffen gebliebene Phenol läßt sich durch Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen, die Trennung der beiden Alkohole mittelst Benzol erreichen.

Diese Lederer-Manassesche Methode, bei der Formaldehyd nach Schema A (S. 668) reagiert, ist für die Synthese von o- und p-Phenol-alkoholen aus Kresolen, Xylenolen, Cumenol, Thymol, Eugenol usw. allgemein anwendbar. Als Kondensationsmittel kommen einesteils basische Stoffe, wie *Ätznatron, Kali, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd, Soda, Pottasche*, anderenteils auch Neutralsalze, wie *Natrium-* oder *Kalium-acetat* in Betracht.

Starke Alkalien, wie *Natronlauge*, begünstigen die Bildung von Paraverbindungen[6]). So erhält man z. B. aus p-Xylenol, Natronlauge und Formal-

---

[1]) M. Guerbet, A. ch. [7], *27*, 67; C. *1902*, II, 886. — Derselbe, Bl. [3], *27*, 578 u. 1034.

[2]) Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation, Berlin, D. R. P. 23775; B. *16*, 2541 (1883).

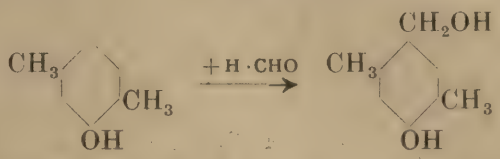
[3]) G. Mazzara, G. *12*, 505; B. *16*, 792 (1883).

[4]) Ad. Liebmann, B. *15*, 150 (1882). — Vgl. aber: L. v. Dobrzycki, J. pr. [2], *36*, 390 (1887).

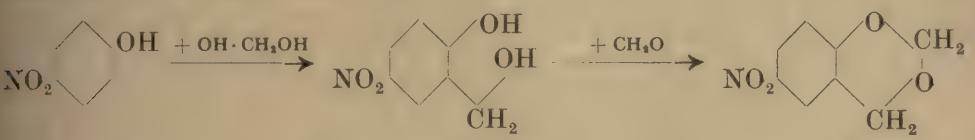
[5]) C. Manasse, B. *27*, 2411 (1894); *35*, 3844 (1902). — L. Lederer, J. pr. [2], *50*, 225 (1894). — F. Bayer & Co., D. R. P. 85588; Frdl. *4*, 95 (1894). — Vgl.: M. Apel und B. Tollens, A. *289*, 36 (1896).

[6]) K. Auwers, B. *40*, 2525 (1907).

dehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur als einziges Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit p-Oxy-pseudocumylalkohol[1]):



Läßt man Formaldehyd auf p-Nitro-phenole einwirken, so nimmt die Reaktion einen etwas anderen Verlauf[2]). Zwar entsteht zunächst wahrscheinlich in normaler Weise 5-Nitro-saligenin (I), aber dieser Phenol-alkohol reagiert dann äußerst glatt mit einem zweiten Molekül Formaldehyd unter Bildung des Methylenäthers (II):



(I.) (II.)

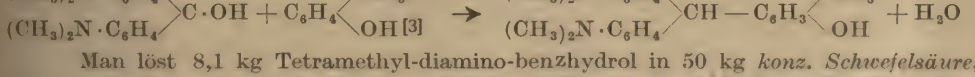
Die beiden nächsten Homologen des p-Nitro-phenols: 5-Nitrokresol-2 und 6-Nitro-kresol-3 verhalten sich analog.

Darstellung von 5-Nitro-saligenin-methylenäther. — Man löst 5,4 g reinstes p-Nitro-phenol unter gelindem Erwärmen in 6 ccm 40%iger Formaldehydlösung und fügt 15 ccm *verdünnte Schwefelsäure* (4 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) hinzu. Der unter freiwilliger Erwärmung entstehende feste Kuchen wird mit 100 ccm Wasser durchgerührt, scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Rohausbeute: ca. 6 g.

Bei etwas anderer Arbeitsweise erhält man aus Formaldehyd und p-Nitro-phenol 3,3′-Dinitro-6,6′-dioxy-diphenylmethan (S. 685, Fußnote 4). Über diese nach Schema C verlaufenden Aldehyd-Phenol-Kondensationen siehe weiter unten (S. 683ff.).

c) Tetramethyl-diamino-benzhydrol läßt sich mit Leichtigkeit bei Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* kondensieren mit aromatischen Hydroxylkörpern, wie z. B. ein- und mehrwertigen Phenolen und ihren Homologen, mit Naphtolen, Dioxy-naphtalinen, sowie deren Carbonsäuren und Sulfosäuren, wobei sich die Leukobasen von Triphenyl- bzw. Diphenyl-naphtylmethanfarbstoffen bilden[3]).

Darstellung von Tetramethyldiamino-diphenyl-oxytolyl-methan:



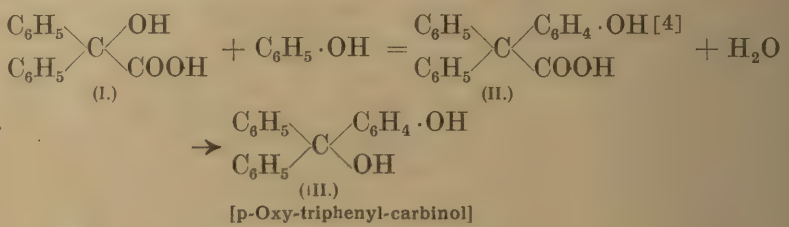
Man löst 8,1 kg Tetramethyl-diamino-benzhydrol in 50 kg *konz. Schwefelsäure*, trägt nach dem Abkühlen allmählich 3,5 kg m-Kresol unter starkem Umrühren ein, wobei zur Vermeidung einer Sulfurierung die Temperatur nicht über 20° steigen darf, gießt nach beendigter Reaktion auf Eis, verdünnt auf 350 l und fügt konzentrierte Natronlauge hinzu, bis die Masse nur noch schwach sauer ist. Die Leukobase wird dann mit essigsaurem Natrium gefällt.

Auch o-Kresol-o-carbonsäure (o-Kresotinsäure)[4]), sowie Nitro-anisole

[1]) K. Auwers und H. Ercklentz, A. *302*, 115 (1898).
[2]) W. Borsche und A. D. Berkhout, A. *330*, 82 (1904).
[3]) F. Bayer & Co., D. R. P. 58483 (1890); Frdl. *3*, 120 (1896).
[4]) F. Bayer & Co., D. R. P. 67429; Frdl. *3*, 126.

und -phenetole[1]) reagieren mit tetraalkyliertem Diamino-benzhydrol in gleicher Weise (vgl. auch S. 670, 675 u. 677).

Ebenso läßt sich die Carbonsäure des Benzhydrols: die Diphenyl-glycolsäure (Benzilsäure) (I), leicht mit Phenolen kondensieren[2]). Die hierbei entstehenden tertiären Säuren, z. B. die p-Oxy-triphenyl-essigsäure (II) spalten beim Lösen in konz. Schwefelsäure ungemein leicht Kohlenoxyd ab unter Bildung des entsprechenden Carbinols[3]) (III):

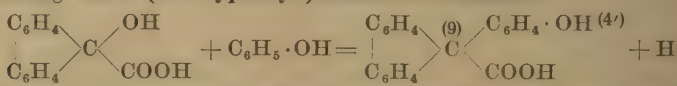


(I.) (II.) (III.)

[p-Oxy-triphenyl-carbinol]

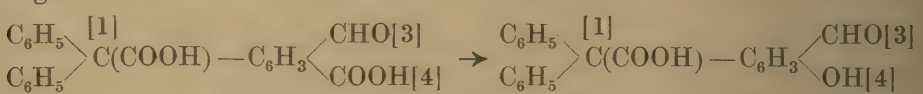
Ähnlich verhält sich Diphenylen-glycolsäure[4]):

Darstellung von 9-(4′-Oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure:



Man erhitzt 4 g Diphenylen-glycolsäure (1 Mol.), die durch Trocknen bei 80° entwässert worden ist, und 2 g (ca. 1 Mol.) Phenol mit etwa 100 ccm reinem Benzol unter Rückfluß zum Sieden und fügt 5 g *wasserfreies Zinntetrachlorid* allmählich hinzu. Nach viertelstündigem Kochen läßt man erkalten, schüttelt zur Entfernung des Zinntetrachlorids mehrmals mit Wasser durch, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, entzieht der Benzolschicht die gebildete Oxysäure durch Schütteln mit mäßig starker Sodalösung und fällt diese mit stark verdünnter Salzsäure.

Auch Salicylaldehyd läßt sich mit Benzilsäure kondensieren[5]). Man erhält 4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-essigsäure (I), die bei der Kohlenoxyd-Abspaltung ziemlich glatt in 4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-carbinol (II) übergeht:



(I.) (II.)

4. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und aromatischen Aminen.

a) Bei der Einwirkung aliphatischer Alkohole auf primäre aromatische Basen oder deren Chlorhydrate pflegt zunächst keine Kernkondensation, sondern eine Alkylierung der Aminogruppe, also eine N-C-Verknüpfung einzutreten, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot NH_2,\ HCl + CH_3 \cdot OH = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3,\ HCl + H_2O\ ^{6}).$$

---

[1]) F. Bayer & Co., D. R. P. 64306; Frdl. *3*, 129.

[2]) A. Bistrzycki und L. Nowakowski, B. *34*, 3065 (1901). — R. Geipert, B. *37*, 664 (1904).

[3]) A. Bistrzycki und C. Herbst, B. *34* 3073 (1901).

[4]) A. Bistrzycki und Fr. v. Weber, B. *43*, 2497 (1910).

[5]) A. Bistrzycki und M. Fellmann, B. *43*, 772 u. 3579 (1910).

[6]) Bei Anwendung der halogenwasserstoffsauren Basen dürfte allerdings der Alkohol nicht als solcher auf das Amin einwirken, sondern zunächst in Halogenalkyl übergehen, das dann mit der Aminogruppe unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagiert; in der obigen Gleichung ist von dieser Komplikation abgesehen worden.

Das so entstandene salzsaure N-Methyl-anilin (Phenyl-methyl-amin) lagert sich aber beim Erhitzen unter Verschiebung der Methylgruppe im Molekül um in salzsaures C-Methyl-anilin (Toluidin-Chlorhydrat) (I), ebenso geht z. B. das Endprodukt der Methylierung: das Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid über in Mesidin-jodhydrat (II)[1]):

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3, \ HCl \rightarrow C_6H_4 \begin{cases} NH_2, \ HCl \\ CH_3 \end{cases}$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J \rightarrow (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2, \ HJ$$

Diese Umlagerung, die schließlich bis zum 5fach methylierten Anilin führt[2]), ermöglicht also ein Aufsteigen von der Benzolreihe in die Toluol-, Xylol-, Cumolreihe usw. Unter geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich die Kernkondensationen in einem Arbeitsgange bewerkstelligen, ohne daß es nötig wäre, erst die N-Alkyl-verbindungen zu isolieren.

So erhält man z. B. beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Isobutyl-alkohol auf 230° ein Amino-tertiärbutyl-benzol:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_4H_9 \cdot OH = C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Die gleiche Reaktion erfolgt, wenn man gleiche Moleküle freies Anilin, Isobutylalkohol und *Phosphor-pentoxyd* (oder *Chlorzink*) während 7—8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 250—260° erhitzt[3]).

b) *Benzhydrol* (*und seine Derivate*) *kondensiert sich* ebenso wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen (vgl. oben S. 670 u. 673), so auch — und zwar noch viel leichter — *mit aromatischen Aminen*[4]). Man braucht z. B. Tetramethyl-diaminobenzhydrol (I) mit Anilin oder anderen Monaminen bei Anwesenheit von *verdünnter Salzsäure* nur auf dem Wasserbade zu erwärmen, um zum Tetramethyl-p-triamino-triphenylmethan (II)[5]) zu gelangen:

$$\underset{\text{(I.)}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix}}\!\!>CHOH + C_6H_5 \cdot NH_2 = \underset{\text{(II.)}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix}}\!\!>CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O$$

Nach beendigter Reaktion destilliert man das überschüssige Anilin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf ab, filtriert die ausgeschiedene Base ab und krystallisiert sie aus Benzol um. Oder man fällt das überschüssige Anilin vorerst als Sulfat aus und saugt ab.

An Stelle von Anilin lassen sich auch Mono- und Dimethylanilin, Benzylanilin, Methyl-diphenylamin, α-Naphtylamin, Dimethyl-naphtylamin usw. zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe (Rosanilingruppe) verwenden[6]).

5. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Aldehyden (oder Ketonen).

Formaldehyd reagiert ebenso wie mit Phenolen (siehe oben S. 672), so auch mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen in seiner Orthoform als Methylenglycol. Diese von Tollens und seinen Schülern aufgefundenen

[1]) A. W. Hofmann, B. *5*, 704 u. 720 (1872).
[2]) A. W. Hofmann, B. *13*, 1729 (1880). [3]) E. Louis, B. *16*, 114 (1883).
[4]) O. Fischer und A. Fränkel, A. *241*, 362 (1887).
[5]) Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 27032: B. *17*, 244 (1884).
[6]) Vgl. auch: F. Bayer & Co., D. R. P. 66712 u. 67232: Frdl. *3*, 134 u. 135.

Kondensationen[1]) erfolgen bei Gegenwart von *Kalk* (oder *Baryt*) und Wasser in der Weise, daß der Wasserstoff jener Kohlenstoffatome, welche der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbart sind, Atom für Atom völlig durch die Methylolgruppe $-CH_2 \cdot OH$ ersetzt wird; nebenher wird durch die reduzierende Wirkung des Formaldehyds, der in Anwesenheit des *Kalkes* leicht in Ameisensäure übergeht, die Aldehydgruppe ebenfalls in $CH_2 \cdot OH$, die Ketogruppe in $CH \cdot OH$ umgewandelt. Es entstehen also auf diese Weise nach Schema A mehrwertige Alkohole, z. B. aus Acetaldehyd und Formaldehyd Tetra-methylol-methan (Penta-erythrit[2]):

$$CH_3 \cdot CHO + 4\,H \cdot CHO + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot CH_2OH + H \cdot COOH$$

In Aldehyde mit einer Methylengruppe wandern nur zwei Methylolgruppen (I), in Aldehyde mit einer Methingruppe neben dem Carbonyl nur eine Methylolgruppe in das Molekül (II), z. B.:

I. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot C(CH_2OH)_3$

Acetaldehyd[3]) — Methyl-trimethylol-methan (Penta-glycerin)

II. $(CH_3)_2CH \cdot CHO \rightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)_2$

Isobutyraldehyd[4]) — Penta-glycol

Dem Acetaldehyd analog verhält sich Iso-valeraldehyd:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO\,^{5}).$$

Aliphatische Ketone (oder Ketonsäuren) nehmen gegebenenfalls auf beiden Seiten des Carbonyls Methylolgruppen auf, z. B. Brenztraubensäure 3 (I), Lävulinsäure 5 (II), Aceton 6 Methylolgruppen (III):

I. $CH_3 \cdot CO \cdot COOH \rightarrow (CH_2OH)_3C \cdot CHOH \cdot COOH$[6]); (Als Lacton isoliert)

II. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow (CH_2OH)_3C \cdot CHOH \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot COOH$[7]): (Als Lacton isoliert)

III. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_2OH)_3C \cdot CHOH \cdot C(CH_2OH)_3$[8]). Enneaheptit (als Anhydrid isoliert)

Darstellung des Pentaglycols[9]) Man überläßt 50 g Isobutyraldehyd (Siedepunkt: 60—65°), 88 g Formaldehyd (z. B. 220 g einer 40%igen Lösung)[10]), 3250 g Wasser und

---

[1]) B. Tollens, A. *276*, 82 (1893).

[2]) B. Tollens und P. Wigand, A. *265*, 316—340 (1891). — Über die Nebenprodukte der Reaktion: P. Rave und B. Tollens, A. *276*, 58 (1893).

[3]) H. Hosaeus, A. *276*, 75 (1893).

[4]) M. Apel und B. Tollens, A. *239*, 36 (1896); B. *27*, 1087 (1894).

[5]) C. M. van Marle und B. Tollens, B. *36*, 1342 (1903).

[6]) H. Hosaeus, A. *276*, 79 (1893).

[7]) P. Rave und B. Tollens, A. *276*, 69 (1893).

[8]) M. Apel und B. Tollens, A. *239*, 46 (1896).

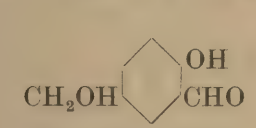
[9]) Apel und Tollens, a. a. O., S. 38. [10]) H. Hosaeus, A. *276*, 80 (1893).

75 g vorher mit Wasser zu Milch *gelöschten Kalk* unter mehrfachem Umschütteln längere Zeit sich selbst (ca. 18 Tage). Dann wird die Mischung einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dekantiert, filtriert und der Kalk aus der klaren Flüssigkeit mit Oxalsäure (Tüpfelprobe) quantitativ ausgefällt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein und destilliert den zurückbleibenden, bald krystallisierenden Sirup im Vakuum.

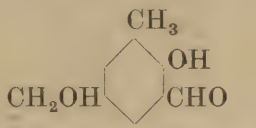
Darstellung von Formaldehyd-brenztraubensäure-lacton (3,3,3-Trimethylol-2-milchsäure-lacton)[1]. Man erwärmt 27 g Brenztraubensäure mit einer Lösung von 90 g 40%igem Formaldehyd (1 Mol. Säure auf 4 Mol. Aldehyd) in 1200 g Wasser mit 70 g in 250 ccm Wasser *gelöschtem Kalk* ca. 20 Stunden auf dem kochenden Wasserbade, fällt aus der vom Bodensatz abgegossenen Flüssigkeit möglichst quantitativ den in Lösung gegangenen Kalk durch Oxalsäure und verdampft das Filtrat zum Sirup, aus dem durch Lösen in kaltem, absolutem Alkohol Spuren von Calciumformiat entfernt werden.

Auf aromatische Aldehyde angewendet, versagt die Reaktion, oder sie verläuft im anderen Sinne[2].

Jedoch gelingt es, durch Einwirkung von *Salzsäure* auf ein Gemisch von Formaldehyd und Salicylaldehyd, sowie von Formaldehyd und o-Homosalicylaldehyd zwei aromatische Alkohole, welche den Carbinolrest hauptsächlich in p-Stellung zur Phenolgruppe zu enthalten scheinen, darzustellen[3]:



4-Oxy-5-aldehydo-benzylalkohol



3-Methyl-4-oxy-5-aldehydo-benzylalkohol

Die Reaktion verläuft unter intermediärer Bildung der Chlormethyl-Verbindung.

Darstellung von 3-Methyl-4-oxy-5-aldehydo-benzylalkohol[3]. — Man kocht 5 g o-Homo-salicylaldehyd mit 6 g Formaldehydlösung und 25 g *konz. Salzsäure* 10 Min. unter Schütteln, preßt die nach mehrstündigem Stehenlassen ganz krystallinisch erstarrte Masse auf Ton ab und kocht mit Wasser aus. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat der neue Alkohol in schönen Nadeln ab.

6. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Carbon- sowie Sulfosäuren.

Mit tetraalkyliertem Benzhydrol vereinigen sich in Anwesenheit von *konz. Schwefelsäure* auch Benzoësäure[4], sowie p-Methoxy-benzoësäure[5], ferner Naphtalin-α- und -β-monosulfosäure[6], Dimethyl-anilin-m-sulfosäure und ähnliche Sulfosäuren[7] nach Schema A zu Leukoverbindungen der Triphenyl-methan-Reihe.

Darstellung von Hexamethyl-paraleukanilin-monosulfosäure[7]:

[1]) Der Gehalt der Formaldehydlösung wird durch Titrieren mit Ammoniak und Säure oder durch Abdampfen mit Ammoniumcarbonat bestimmt; vgl. Tollens und Wigand, a. a. O., S. 319.

[2]) Siehe im übrigen: C. M. van Marle und B. Tollens, B. *36*, 1347 u. 1351 (1903).

[3]) R. Stoermer und K. Behn, B. *34*, 2455 (1901). — Vgl.: M. Rogow, B. *34*, 3881 (1901).

[4]) F. Bayer & Co., D. R. P. 60606; Frdl. *3*, 125.

[5]) F. Bayer & Co., D. R. P. 72898; Frdl. *3*, 127.

[6]) F. Bayer & Co., D. R. P. 59969; Frdl. *3*, 124.

[7]) F. Bayer & Co., D. R. P. 68291; Frdl. *3*, 130.

Man versetzt eine Lösung von 27 kg Tetramethyl-diaminobenzhydrol in 135 kg *10%iger Schwefelsäure* mit einer Lösung von 20 kg Dimethylanilin-m-sulfosäure in 80 kg Wasser, erhitzt solange bei Wasserbadtemperatur, bis alles Hydrol verschwunden ist, und neutralisiert dann mit Soda. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der gebildeten Sulfosäure in silberglänzenden Schuppen aus.

II. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und anderen Verbindungen.

Die hier zu behandelnden Reaktionen gehören zu den an Zahl und Bedeutung hervorragendsten Kondensationsprozessen der organischen Chemie, wie sich ja Aldehyde und Ketone überhaupt durch Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Sie sind auch durch A. v. Baeyer und seine Schüler (1872) der Ausgangspunkt gewesen, der die Lawine der zahllosen Kondensationen ähnlicher Art ins Rollen brachte.

Die Aldehydkondensationen unter Wasserabspaltung verlaufen im allgemeinen entweder dimolekular unter Entstehung einer C-C-Doppelbindung nach Schema B oder trimolekular nach Schema C (vgl. S. 668).

Die Gegenkomponente kann den verschiedensten Körperklassen angehören: den Kohlenwasserstoffen und ihren gewöhnlichen Substitutionsprodukten (namentlich Nitrokörpern), den Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Aminen usw.

1. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden oder Ketonen und Kohlenwasserstoffen, sowie deren Nitroderivaten.

a) *Aliphatische Aldehyde und besser noch ihre Substitutionsprodukte* (Chloral)[1]), oder ihre Polymerisationsprodukte (Trioxymethylen, Paraldehyd[2]) . . .) *oder endlich ihre Acetale*[3]) *kondensieren sich sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten*, beispielsweise nach folgenden Gleichungen (Schema C):

$$CH_3 \cdot CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3 \cdot CH\langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$ [4]);

asym. Diphenyläthan

$$H \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot NO_2 = CH_2\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot NO_2 \\ C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix} + H_2O$$ [5])

Dinitro-diphenyl-methan

An Stelle von Formaldehyd wendet man bequemer Paraformaldehyd $(CH_2O)_x$ oder Methylal $\left(CH_2\langle \begin{matrix} O \cdot CH_3 \\ O \cdot CH_3 \end{matrix}\right)$ an, das unter den Versuchsbedingungen den freien Aldehyd regeneriert und daher wie dieser reagiert[2])[3]).

Als Lösungsmittel dient bei derartigen Synthesen gewöhnlich Eisessig, als **Kondensationsmittel** *konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure*

---

[1]) A. Baeyer, B. *5*, 1098 (1872); *6*, 223 (1873); 7, 1190 (1874). — O. Zeidler, B. *7*, 1180 (1874). — O. Fischer, B. *7*, 1191 (1874).

[2]) A. Baeyer, B. *6*, 220 (1873).

[3]) O. Fischer, J. pr. [2], *79*, 557 (1909). — J. Weiler, B. *7*, 1181 (1874).

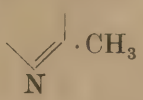
[4]) Vgl. auch: A. Baeyer, B. *5*, 1097 (1872).

[5]) F. Bayer & Co., D. R. P. 67001; Frdl. *3*, 76 (1896).

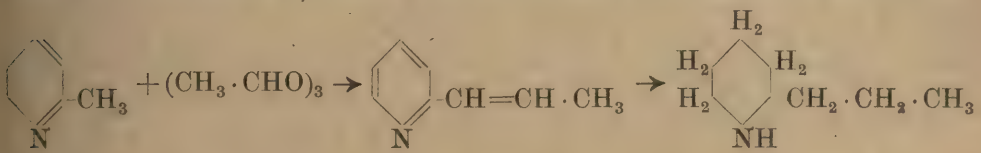
(Baeyersche Methode). Kohlenwasserstoff und Aldehyd werden in den berechneten Mengen angewendet, also 2 Mol. : 1 Mol. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Die Ausbeuten pflegen 60—90% der Theorie zu betragen.

Darstellung von Ditolyl-methan[1]. — Man mischt 100 g Methylal bzw. Paraformaldehyd und 250 g Toluol nach und nach mit 1 kg *Schwefelsäure von 73%* (sog. *Schwefelsäure-trihydrat*) unter Schütteln und Kühlen mit fließendem Wasser, schüttelt 1—1½ Stunden auf der Maschine, läßt einige Stunden stehen und hebt die Toluolschicht ab. Das Toluol wird mit Wasser, dann mit Natronlauge und wiederum mit Wasser gewaschen, hierauf mit Ätzkali getrocknet und abdestilliert, am Schluß unter vermindertem Druck. Ausbeute: 100—110 g reines Ditolyl-methan. — Nebenprodukt ist β-Methylanthracen[2]).

Enthält ein Ringkörper eine Methylgruppe mit beweglichen Wasserstoffatomen, so verläuft der Prozeß anders als beim Toluol: die Kondensation erfolgt an der Methylgruppe und verläuft dimolekular (Schema B, S. 668). Dies ist z. B. der Fall, wenn die Methylgruppe, wie z. B. im α-Picolin, α-Chinaldin, an einem C-Atom sitzt, das im Ring doppelt an Stickstoff gebunden ist[3]):



Durch 10stündiges Erhitzen von α-Pikolin (I) mit Paraldehyd (II) in zugeschmolzenen Röhren gelangte z. B. A. Ladenburg[4]) zum α-Allylpyridin (III), das er durch Reduktion in α-Propyl-piperidin (IV) überführte, d. h. in das Schierlingsalkaloid Koniin, wodurch zum ersten Male die vollständige Synthese eines natürliches Alkaloids durchgeführt war:



(I) (II) (III) (IV)

Später hat Ladenburg allerdings nachgewiesen, daß das synthetische Koniin ein Isomeres des natürlichen Koniins ist und erst durch Erhitzen auf etwa 300° in dieses übergeht[5]).

Auch Naphtalin ist für die Synthese mit Aldehyden verwendbar. So erhält man durch Einwirkung von Formaldehyd auf Naphtalin Dinaphtylmethan, wenn man zu einer Lösung von 5 Teilen Naphtalin und 1 Teil Methylal in 20 Teilen Chloroform allmählich 10 Teile *konzentrierte Schwefelsäure* zufügt[6]).

Wie Benzol und Naphtalin reagieren die verschiedensten Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Diphenyl, Thiophen usw., und auch die andere

[1]) O. Fischer, J. pr. [2], *79*, 557 (1909).
[2]) O. Fischer und H. Groß, J. pr. [2], *82*, 232 (1910).
[3]) Vgl. z. B.: O. Stark, B. *42*, 702 (1909).
[4]) A. Ladenburg, B. *19*, 439 u. 2578 (1886); A. *247*, 26 (1888); B. *22*, 1403 (1889).
[5]) A. Ladenburg, B. *39*, 2486 (1906).
[6]) J. Grabowsky, B. *7*, 1605 (1874).

Reaktionskomponente läßt sich in der mannigfachsten Weise variieren; jedoch kondensieren sich im allgemeinen aliphatische Aldehyde leichter mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als aromatische Aldehyde.

b) Während die Aldehyde der fetten Reihe nach dem Baeyerschen Verfahren bei Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* in der beschriebenen Weise äußerst leicht Kondensationen eingehen, versagt die Methode beim Benzaldehyd. Diese hindernde Wirkung der Phenylgruppe ist aber durch Einführung von Nitrogruppen in den Kern leicht aufhebbar.

So läßt sich sowohl m-Nitro-[1]), als auch p-Nitro-benzaldehyd[2]) mit Benzol, Toluol, Xylol zu Leukobasen der Triphenylmethanreihe leicht kondensieren.

Darstellung von Mono-p-nitro-triphenyl-methan[2]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,C_6H_6 \;=\; NO_2 \cdot C_6H_4 - CH\langle {C_6H_5 \atop C_6H_5} + H_2O$$

Man mischt 5 Teile p-Nitro-benzaldehyd und 20 Teile Benzol mit 20 Teilen *konz. Schwefelsäure* und überläßt das Gemisch unter Umrühren solange bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, bis der Aldehyd verschwunden ist (1—2 Tage). Dann destilliert man nach Zusatz von Wasser das Benzol ab und krystallisiert den Triphenyl-methankörper aus verdünntem Alkohol um.

Wendet man stärkere Mittel an, so gelingt es auch, die Kondensation des unsubstituierten Benzaldehyds mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erzwingen:

Darstellung von Triphenyl-methan[3]). — Man erhitzt 80 g Benzaldehyd und 114 g Benzol zusammen mit 80 g *Zinkchlorid* im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 250—270°, befreit das dunkel gefärbte Produkt mit heißem Wasser vom Chlorzink und nimmt mit Äther auf. Zur Entfernung des Benzaldehyds und geringer Mengen Benzoësäure wird die ätherische Lösung zunächst mit Natriumbisulfitlösung, sodann mit Sodalösung ausgeschüttelt und hierauf destilliert.

c) Wie aliphatische Aldehyde (siehe oben), so reagieren auch aromatische Aldehyde mit Verbindungen, die reaktionsfähige Methyl- (oder Methylen-)gruppen enthalten, in dimolekularer Weise nach Schema B. Hierfür kommen z. B. aromatische Nitrokörper und Diazomethan[4]) in Betracht.

So gelingt es, aromatische Aldehyde mit der Methylgruppe in substituierten Toluolen bei Anwesenheit von *Piperidin* als Kondensationsmittel in Reaktion zu bringen, wenn die Wasserstoffatome der Methylgruppe durch negative Substituenten im Benzolkern beweglich genug sind. Dies ist der Fall beim 2,4-Dinitro-toluol, das daher z. B. mit Benzaldehyd in folgender Weise unter Bildung von 2,4-Dinitro-stilben reagiert[5]):

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \;=\; C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O.$$

Darstellung von 2,4-Dinitro-stilben[5]). — Man mischt 6 kg Benzaldehyd mit 9 kg o,p-Dinitro-toluol, gibt 0,4—0,5 kg *Piperidin* hinzu und erwärmt auf ca. 170°. Sobald die Reaktion beginnt (Abspaltung von Wasser), wird auf 130—140° heruntergegangen und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten. Das beim Erkalten erstarrende Reak-

---

[1]) A. Baeyer und seine Schüler; vgl.: O. Tschacher, B. *19*, 2463 (1886); *21*, 188 (1888).

[2]) F. Stolz, D. R. P. 40340; Frdl. *1*, 58 (1888).

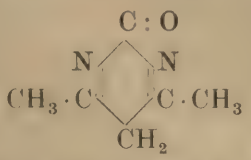
[3]) H. Griepentrog, B. *19*, 1876 (1886).

[4]) Vgl. oben, S. 626.

[5]) J. Thiele und R. Escales, B. *34*, 2842 (1901). — F. Bayer & Co., D. R. P. 124681; Frdl. *6*, 56 u. C. *1901*, I, 1029.

tionsgemisch wird mit Alkohol angerührt, abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert.

Zwei Methylgruppen in ähnlicher Bindung wie im α-Picolin (siehe oben S. 679) liegen im Acetyl-acetonharnstoff (4,6-Dimethyl-2-keto-pyrimidin) vor:



Dieser Körper kondensiert sich daher ebenfalls mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd, p-Oxy-benzaldehyd, Vanillin, Protocatechualdehyd usw.) zu Mono- bzw. Dibenzalverbindungen, je nachdem nur die eine oder beide Methylgruppen reagieren. Man arbeitet in alkoholischer Lösung unter Zusatz von *Piperidin* als Kondensationsmittel[1]).

d) Auch in *Nitroparaffinen mit der Gruppe* $NO_2 — CH_2 —$ (Nitromethan, Nitro-äthan, Phenyl-nitro-methan) sind die Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft der Nitrogruppe beweglich genug, um bei Gegenwart gewisser Kondensationsmittel mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt nach folgendem Schema zu reagieren:

$$R \cdot CHO + R \cdot CH_2 \cdot NO_2 = R \cdot CH = CR \cdot NO_2.$$

Zur Darstellung von Phenyl-nitroäthylen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2$ mischt man Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, gibt auf 25 g der Mischung 1,5 g *Chlorzink* hinzu und erhitzt in Einschlußröhren ca. 8 Stunden lang auf 160°[2]). Ebenso läßt sich aus Benzaldehyd und Nitro-äthan Phenyl-nitropropylen

$$C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH_3$$

darstellen[3]).

Die gleiche Reaktion läßt sich mit Nitro-benzaldehyden ausführen. Man gelangt so zu Dinitro-styrolen (Nitrophenyl-nitroäthylenen):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2.$$

Darstellung von ω-o-Dinitro-styrol[4]). — Man erhitzt 5 g o-Nitro-benzaldehyd und 2 g Nitro-methan mit 0,5 g *Zinkchlorid* im Einschlußrohr 8—9 Stunden auf 160°, saugt die Reaktionsmasse ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Sehr leicht wirkt Nitromethan bei Gegenwart von *alkoholischem Kali* auf aromatische Aldehyde, z. B. Zimtaldehyd, ein; hierbei scheinen allgemein zuerst Kaliumsalze von Additionsprodukten zu entstehen, die beim Ansäuern leicht in Styrolderivate übergehen[5]).

Dieses Verfahren läßt sich in folgender Weise auch auf Anisaldehyd übertragen, wozu die Chlorzink-Methode nicht brauchbar ist:

Darstellung von p-Methoxy-ω-nitrostyrol[6]):

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot NO_2 + H_2O.$$

---

[1]) Siehe im übrigen: O. Stark, B. *42*, 699 (1909). — O. Stark und M. Brögemann, B. *43*, 1126 (1910).

[2]) B. Priebs, A. *225*, 321 (1884). [3]) B. Priebs, A. *225*, 353 (1884).

[4]) Th. Posner, B. *31*, 656 (1898).

[5]) J. Thiele, B. *32*, 1293 (1899); A. *325*, 1 (1902).

[6]) K. W. Rosenmund, B. *42*, 4780 (1909).

Man löst 45 g Anisaldehyd (1 Mol.) und 21 g Nitro-methan (geringer Überschuß) in 70 ccm abs. Alkohol, kühlt auf 0° ab und fügt 45 g *50%iger Kalilauge* in 60 ccm Alkohol in kleinen Portionen hinzu, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen soll. Den am Schluß erstarrten Brei (Natriumverbindung des Styrols) löst man in 300 ccm Eiswasser, gießt die Lösung in überschüssige, eisgekühlte, 10%ige Salzsäure und saugt ab. Ausbeute (nach Umkrystallisieren aus Alkohol): 40 g.

Für derartige Kondensationen eignen sich auch *primäre Basen*, wie *Amylamin*, *Äthylamin* und auch *Methylamin-carbonat* als Kondensationsmittel, nicht dagegen sekundäre Basen, wie *Piperidin* und *Diäthylamin*[1]). Die trimolekulare Kondensation (1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. der Nitrokörper) gelingt im allgemeinen aber auch so nicht (vgl. jedoch weiter unten S. 683). Die folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) veranschaulicht die nach dieser Methode erhaltbaren Ergebnisse.

Tabelle 1.

Kondensationen zwischen aromatischen Aldehyden und aliphatischen Nitrokörpern in Gegenwart primärer Amine.

Kondensation				Smp.	Ausbeute in % der Theorie
von	mit	zu	durch		
Nitro-methan	Benzaldehyd	Benzyliden-nitro-methan	*Amylamin*	57°	75
,,	Piperonal	Piperonyliden-nitro-methan	*Methylaminchlor-hydrat u. Soda*	158°	93
,,	Anisaldehyd	Anisyliden-nitro-methan	,,	86°	86
,,	Vanillin	Vanillyliden-nitro-methan	,,	165°	90
Nitroäthan	Benzaldehyd	α-Benzyliden-nitro-äthan	*Äthylamin oder Amylamin*	64°	76
,,	Piperonal	α-Piperonyliden-nitro-äthan	,,	98°	80
,,	Anisaldehyd	α-Anisyliden-nitro-äthan	,,	48°	60
Phenylnitro-methan	Benzaldehyd	Benzyliden-phenyl-nitromethan	*Methylaminchlor-hydrat und Soda oder Äthylamin*	75°	66
,,	Piperonal	Piperonyliden-phenyl-nitromethan	,,	124°	82
,,	Anisaldehyd	Anisyliden-phenyl-nitromethan	,,	151°	85

Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan nach dieser Methode entstehen drei Kondensationsprodukte:

Cis-7-nitro-stilben (Benzyliden-phenyl-nitromethan) (I), Trans-7-nitro-stilben (II) und 1,2,3-Triphenyl-1,3-dinitro-propan (III)[2]):

I. $C_6H_5 \cdot CH$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot NO_2$ (mit Doppelbindung)

II. $C_6H_5 \cdot CH$ / $NO_2 \cdot C \cdot C_6H_5$ (mit Doppelbindung)

III. $C_6H_5 \cdot CH \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot CH$ / $C_6H_5 \cdot CH \cdot NO_2$

[1]) E. Knoevenagel und L. Walter, B. *37*, 4502 (1905).
[2]) Vgl.: F. Heim, B. *44*, 2016 (1911).

Der zuletzt genannte Körper entsteht aus einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen Nitromethan (Schema C) und geht durch Abspaltung von NO_2H, sowie NO_2H und H_2O teilweise in zwei weitere Verbindungen über.

Kondensiert man Nitro-paraffine in Gegenwart von *Kaliumcarbonat* mit Fettaldehyden, so verläuft die Reaktion nach Schema A (S. 668); vgl. oben S. 682.

e) Ketosäuren, z. B. Brenztraubensäure, lassen sich in Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* glatt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Cumol, Cymol, Mesitylen usw.) kondensieren, indem an die Stelle des Carbonylsauerstoffatoms zwei Kohlenwasserstoffreste eintreten[1]).

Darstellung von α-Diphenyl-propionsäure:

$$2\,C_6H_6 + CO\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + H_2O.$$

Man tröpfelt in das 10fache Volumen auf —10° abgekühlte *konz. Schwefelsäure* Brenztraubensäure vorsichtig ein, so daß die Temperatur unter 0° bleibt, setzt unter Schütteln Benzol hinzu und entfernt die Kältemischung. Die Temperatur soll nicht über +10° steigen. Nach Beendigung der Reaktion scheidet man durch Eintragen des Gemisches in kalt gehaltenes Wasser das überschüssige Benzol, das mittelst eines Luftstromes abgesaugt wird, und das Kondensationsprodukt ab. Dieses wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in warmer Sodalösung gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Auf die Kondensation von Indoxyl: $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\!\!>\!CH$ und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren zu den sog. Indogeniden[2]) kann hier nicht näher eingegangen werden; ebensowenig auf die analoge Kondensation von Cumaranon[3]): $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\O\end{matrix}\!\!>\!CH$ und von Oxy-thionaphten: $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\S\end{matrix}\!\!>\!CH$ mit Aldehyden zu den analog konstituierten Oxy- bzw. Thio-indogeniden.

Auch auf die Kondensation von Narkotin, Hydro-kotarnin und Papaverin sowohl mit Opiansäure wie mit Formaldehyd, wobei ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom im Isochinolinrest der genannten Alkaloide in Reaktion tritt, sei hier nur hingewiesen[4]).

2. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen.

Noch leichter als mit aromatischen Kohlenwasserstoffen *kondensieren sich aliphatische und aromatische Aldehyde und ebenso Ketone mit Phenolen oder deren Estern*[5]). Als Kondensationsmittel dienen hierbei *konzentrierte*

---

[1]) C. Böttinger, B. *14*, 1595 (1881).

[2]) A. Baeyer, B. *16*, 2197 (1883); C. Noelting, C. *1903*, I. 34; C. Forrer, B. *17*, 975 (1884).

[3]) P. Friedländer und J. Neudörfer, B. *30*, 1077 (1897); B. *32*, 1867 (1899).

[4]) Siehe im übrigen: M. Freund und K. Fleischer, B. *48*, 406 (1915) und die hier angegebene Literatur.

[5]) A. v. Baeyer, B. *5*, 25, 280, 1095 (1872) und seine Schüler (Jäger, ter Meer, Fabinyi, Steiner u. a.).

Schwefelsäure und Eisessig, Alkalibisulfat[1]), *rauchende Salzsäure, Zinnchlorid* usw. Die Kondensation zwischen Aldehyden und Phenolen ist nach A. v. Baeyer so allgemein, wie etwa die Salz- oder Ätherbildung[2]).

Bei den Kondensationen der freien Phenole scheint der Wasserstoff der Hydroxylgruppe als erster Angriffspunkt für die Einwirkung des Aldehyds zu dienen; es entstehen zunächst acetalartige Verbindungen (I), die erst im weiteren Verlauf der Reaktion, durch Wanderung des Aldehydrests in den Kern, in die isomeren Verbindungen (II) übergehen, bei mehrwertigen Phenolen evtl. unter Anhydridbildung (III), z. B. im Falle des β-Naphtols[3]):

$$\text{(I.) } R\cdot CH\langle^{O\cdot C_{10}H_7}_{O\cdot C_{10}H_7} \rightarrow \text{(II.) } R\cdot CH\langle^{C_{10}H_6\cdot OH}_{C_{10}H_6\cdot OH} \rightarrow \text{(III.) } R\cdot CH\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$$

a) Zunächst sei auf die Reaktionen aliphatischer Aldehyde, im besonderen des Formaldehyds, der ein besonders wechselvolles und vielseitiges Verhalten zeigt, näher eingegangen.

Formaldehyd reagiert mit Phenolen hauptsächlich auf drei verschiedene Weisen[4]):

1. Nach Schema A (S. 668): 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phenol addieren sich zu substituierten Benzylalkoholen; z. B.:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot H + CH_2:O = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2OH.$$

Diese Umsetzung kann man auch als Kondensationsvorgang so interpretieren, daß man annimmt, der Aldehyd reagiere in Form von Methylenglykol:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot H + OH\cdot CH_2OH = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2OH + H_2O.$$

Diese Prozesse, die allgemein als erste Phase der Umsetzung zwischen Aldehyden und Phenolen zu betrachten sind, wurden bereits oben behandelt (S. 672ff., vgl. auch S. 563).

2. Nach Schema C: 1 Mol. Aldehyd kondensiert sich mit 2 Mol. Phenol zu Diphenyl-methan-Derivaten, indem der (nach 1.) zunächst gebildete aromatische Alkohol sogleich mit einem zweiten Molekül Phenol reagiert:

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2OH + H\cdot C_6H_4\cdot OH = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2O.$$

Es erfolgt also summarisch folgende Umsetzung:

$$CH_2:O + 2\,C_6H_5\cdot OH = CH_2\langle^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_4\cdot OH} + H_2O,$$

wobei vor allem das zum Hydroxyl p-ständige Wasserstoffatom in Reaktion tritt. Ist dieses substituiert, so entstehen gewöhnlich o-Oxy-benzylalkohole bzw. o,o-Dioxy-diphenyl-methane.

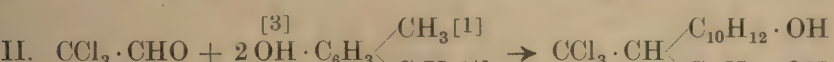
3. Kondensation zu harzartigen Produkten, die wahrscheinlich aus den leicht verharzenden Oxy-benzylalkoholen entstehen (siehe hierüber S. 687).

---

[1]) Akt.-Gesellsch. f. Anilinfabr. (Berlin), D. R. P. 23775; B. *16*, 2541 (1883).
[2]) A. v. Baeyer, B. *5*, 25 (1872).
[3]) L. Claisen, A. *237*, 264 u. 271 (1887); B. *19*, 3316 (1886).
[4]) Siehe auch: W. Borsche und A. D. Berkhout, A. *330*, 82 (1904).

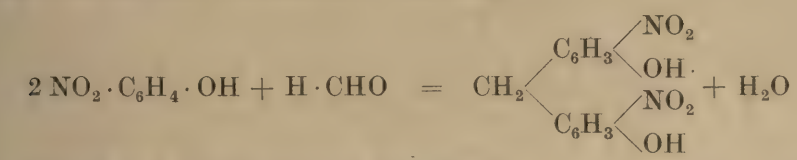
Bei der praktischen Ausführung der nach Schema C erfolgenden Kondensationen, die eine große technische Bedeutung haben, läßt sich auch hier (vgl. S. 678) an Stelle von Formaldehyd Methylal[1]), an Stelle von Acetaldehyd Paraldehyd[2]) anwenden. Man gelangt so mit aliphatischen Aldehyden direkt zu Diphenyl-methan- und -äthan-Derivaten usw., z. B. zum p-Dimethoxyl-diphenyl-methan durch Kondensation von Anisol mit Methylal bei Gegenwart von *Eisessig* und *konz. Schwefelsäure*[1]) (I), zum Dithymyltrichlor-äthan auf dieselbe Weise durch Kondensation von Chloral mit Thymol[3]) (II):

I. $CH_2(O\cdot CH_3)_2 + 2\,C_6H_5\cdot OCH_3 \rightarrow CH_2^{[1]}(C_6H_4\cdot OCH_3[4])_2$;



II. $CCl_3\cdot CHO + 2\,OH^{[3]}\cdot C_6H_3(CH_3[1])(C_3H_7[4]) \rightarrow CCl_3\cdot CH(C_{10}H_{12}\cdot OH)_2$

o-Nitrophenol kondensiert sich mit Formaldehyd zu Dinitro-dioxy-diphenylmethan, wenn man ersteres in *konzentrierte Schwefelsäure* einträgt und dann allmählich Formaldehyd hinzufügt:



$$2\,NO_2\cdot C_6H_4\cdot OH + H\cdot CHO = CH_2(C_6H_3(NO_2)OH)_2 + H_2O$$

Darstellung von Dinitro-dioxy-diphenylmethan[4]). In 200 Teilen *Schwefelsäure* werden unter Eiskühlung 56 Teile o-Nitrophenol (2 Mol.) und dann allmählich 15 Teile Formaldehyd (40%ige wäßrige Lösung) eingetragen und die Masse nach längerem Digerieren in Wasser gegossen. Das überschüssige Nitrophenol wird mit Wasserdampf abgetrieben und das Diphenylmethanderivat abfiltriert, gewaschen und bei 100° getrocknet.

Ähnliche Kondensationen lassen sich mit o-Nitrophenetol, p-Nitrophenol, p-Nitrophenetol[5]), m-Nitrophenol und m-Nitrophenetol[6]) erzielen.

Auch mehrwertige Phenole lassen sich in ähnlicher Weise mit Formaldehyd kondensieren, z. B. Resorcin[7]), Pyrogallol[8]), Oxy-hydrochinon[9]). Die vielfach amorphen Kondensationsprodukte neigen aber zu inneren Anhydridbildungen[9]), und in geeigneten Fällen entstehen Oxy-fluorone[10]).

In manchen Fällen ist *Zinntetrachlorid* ein geeigneteres Kondensationsmittel bei Phenol-Aldehyd-Kondensationen als *Schwefelsäure*. Fügt man z. B. zu einer kalt gehaltenen Mischung von geschmolzenem (etwas über-

[1]) Edm. ter Mer, B. *7*, 1200 (1874).
[2]) R. Fabinyi, B. *11*, 283 (1878). — A. Steiner, B. *11*, 287 (1878).
[3]) E. Jäger, B. *7*, 1197 (1874).
[4]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (Höchst a. M.), D. R. P. 72490; A. Winther, Patente *1908*, II, 46.
[5]) D. R. P. 73946; A. Winther, *1908*, II, 47.
[6]) D. R. P. 73951; A. Winther, *1908*, II, 47.
[7]) N. Caro, B. *25*, 947 (1892).
[8]) L. Kahl, B. *31*, 143 (1898).
[9]) C. Liebermann und S. Lindenbaum, B. *37*, 1176 (1904).
[10]) R. Möhlau und P. Koch, B. *27*, 2887 (1894). — L. Kahl, B. *31*, 143 (1898).

schüssigem) Phenol mit Paraldehyd tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln *Zinnchlorid* hinzu, so bildet sich Diphenol-äthan[1]):

$$CH_3 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CH\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} + H_2O.$$

Auf analoge Weise läßt sich Dithymol-äthan darstellen[2]).

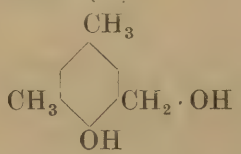
Von den Naphtolen liefert α-Naphtol bei Einwirkung von Acetaldehyd in ätherischer Lösung in Gegenwart von *Salzsäure* Aethyliden-di-α-naphtol, während β-Naphtol eine acetalartige Verbindung erzeugt (vgl. oben, S. 684)[3]). Bei Anwendung von Formaldehyd sind keine derartigen Unterschiede zu beobachten: beide Naphtole liefern Dinaphtol-methane[4]).

Darstellung von β-Dinaphtol-methan[5]). — Man löst 8 g β-Naphtol unter Erwärmen in gleichen Volumteilen *Eisessig* und Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit 5 ccm *rauch. Salzsäure* und 3 g Methylal, läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder besser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade stehen und filtriert ab. Ausbeute nahezu quantitativ (8,0—8,2 g). An Stelle des Methylals läßt sich auch die berechnete Menge einer titrierten Formaldehydlösung (vgl. S. 677, Fußnote 1) anwenden.

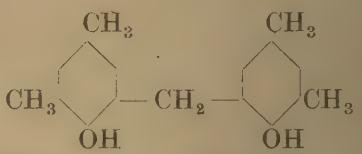
b) Teilweise anders verhält sich Formaldehyd, wenn man ihn in *alkalischer Lösung* mit Phenolen kondensiert. Es können dann zwei verschiedene Prozesse eintreten: entweder die bereits behandelte Lederer-Manassesche Reaktion, die zur Bildung von Phenolalkoholen führt (vgl. oben, S. 672, 684), oder die Baeyersche Reaktion, nach der Diphenyl-methanderivate entstehen. Im ersteren Fall verläuft der Prozeß dimolekular nach dem Schema A, im zweiten Fall trimolekular nach dem Schema C (S. 668).

Im allgemeinen entstehen um so leichter die zweikernigen Reaktionsprodukte, je kräftigere Kondensationsmittel man anwendet[6]). Behandelt man z. B. as-m-Xylenol nach der Vorschrift von Manasse[7]) mit Formaldehyd und *gelöschtem Kalk* bei 50°, so erhält man bei vorsichtigem Arbeiten in recht befriedigender Ausbeute den o-Oxy-mesitylalkohol (I), daneben, bei zu langem und zu hohem Erhitzen, 3,5,3′,5′-Tetramethyl-2,2′-dioxy-diphenyl-methan (II):

I.



II.



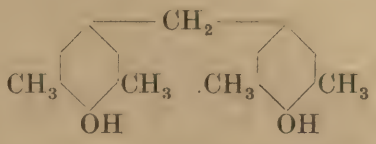
Zum Hauptprodukt wird aber die zweite Substanz, wenn man *Natronlauge*, selbst *stark verdünnte* (etwa 1—2%ige) anwendet und ganz in der Kälte arbeitet[6]).

Für die Entstehung derartiger Diphenyl-methanderivate bei der Lederer-Manasseschen Reaktion ist indessen nicht allein die Art des Kondensationsmittels maßgebend, sondern in noch höherem Grade die Natur des Phenols. So liefert z. B. β-Naphtol[8]), ferner vic-m-Xylenol[6]) nach dieser

---

[1]) R. Fabinyi, B. *11*, 283 (1878).
[2]) A. Steiner, B. *11*, 287 (1878).
[3]) Ad. Claus und E. Trainer, B. *19*, 3010 (1886).
[4]) H. Hosaeus, B. *25*, 3213 (1892).
[5]) J. Abel, B. *25*, 3478 (1892).
[6]) K. Auwers, B. *40*, 2526 (1907).
[7]) O. Manasse, B. *35*, 3844 (1902).
[8]) O. Manasse, B. *27*, 2412 (1894).

Reaktion ausschließlich Diphenyl-methankörper und keine Oxy-alkohole; also p-Dioxy-dinaphtyl-methan (I) bzw. 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-dioxy-diphenylmethan (II):

I. $CH_2\langle{}^{C_{10}H_6\cdot OH}_{C_{10}H_6\cdot OH}$ II. 

c) Vielfach treten bei der Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen, im besonderen mit Phenol selbst, amorphe, harzige, überall schwer lösliche Produkte auf, die mit den natürlichen Harzen große Ähnlichkeit haben[1]). Ihre Bildung beruht wahrscheinlich darauf, daß die zunächst entstandenen Phenol-alkohole (vgl. oben S. 684, 686) bei Gegenwart von Säuren und anderen reaktionsfähigen Substanzen ungemein rasch verharzen[2]).

Läßt man z. B. auf Phenol die käufliche 40%ige Formaldehydlösung einwirken, so erfolgt unter starker Dampfentwicklung eine sehr heftige Reaktion, und es scheidet sich ein fester Harzkuchen ab[3]).

Diese „unerquicklichen Harze" haben in neuerer Zeit durch ihre Verwendung zur Herstellung von Kunstharzen als Ersatz für Schellack, Elfenbein, Horn, Celluloid usw. größte technische Bedeutung gewonnen. Die mannigfachsten Patente in zahlloser Menge liegen über diesen Gegenstand vor, worauf hier nur verwiesen werden kann. Die bekanntesten derartigen Kunstharze sind „Resinit"[4]) und „Bakelit"[5]).

d) Aromatische Aldehyde reagieren ebenfalls leicht mit Phenolen und deren Äthern nach Schema C.

Mit vorzüglicher Ausbeute kondensiert sich z. B. Benzaldehyd mit Anisol und Kresol-methyläthern zu Triphenyl-methanderivaten:

$$C_6H_5\cdot CHO + 2\,C_6H_5\cdot OCH_3 = C_6H_5\cdot CH\langle{}^{C_6H_4\cdot OCH_3}_{C_6H_4\cdot OCH_3} + H_2O$$

Darstellung von Dianisyl-phenylmethan[6]). Zu einer Mischung von 10 g Anisol (2 Mol.), 5 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 15 g *Eisessig* setzt man unter starker Kühlung allmählich ein abgekühltes Gemenge von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Eisessig, wobei die Temperatur möglichst bei 0° gehalten wird. Man läßt das Gemisch einige Stunden bei 0° stehen und gießt es dann auf Eis. Das Dianisyl-phenylmethan scheidet sich hierbei in krystallinischen Flocken ab, die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure umkrystallisiert werden.

Auf gleiche Weise läßt sich Benzaldehyd mit p-Kresolmethyläther, p-Kresol und o-Kresol-methyläther kondensieren[6]), ferner mit Phenol und Thymol[7]), Anisol[8]) und mit Naphtolen.

---

[1]) A. Baeyer, B. *6*, 223 (1873); *7*, 1190 (1874). — Edm. ter Mer, B. *7*, 1200 (1874). — B. Tollens; vgl.: H. Hosaeus, B. *25*, 3213 (1892). — W. Kleeberg, A. *263*, 284 (1891). — J. Abel, B. *25*, 3477 (1892). — Vgl. auch: C. M. van Marle und B. Tollens, B. *36*, 1348 (1903).

[2]) L. Lederer, J. pr. [2], *50*, 223 (1894). [3]) H. Hosaeus, a. a. O.

[4]) Siehe z. B.: H. Lebach, Z. ang. *22*, 1598 (1909).

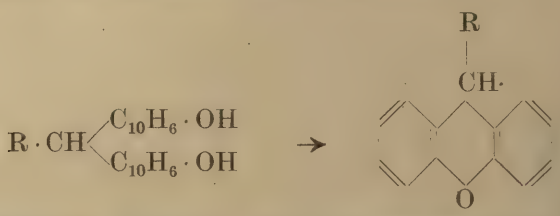
[5]) L. H. Baekeland, Ch. *33*, 317, 326, 347, 358 u. 857 (1909).

[6]) W. Feuerstein und A. Lipp, B. *35*, 3253 (1902). — Vgl. auch: L. Claisen, B. *19*, 3316 (1886).

[7]) A. Russanow, B. *22*, 1943 (1889).

[8]) A. Baeyer, B. *35*, 1197 (1902).

Die vom β-Naphtol sich ableitenden Aldehydo-dinaphtole sind aber im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Phenols, Thymols und α-Naphtols nicht oder nur wenig beständig; statt ihrer werden stets die inneren Anhydride erhalten, welche einen zu den Hydro-acridinen in naher Beziehung stehenden geschlossenen Ring enthalten[1]):



Auch substituierte Aldehyde der aromatischen Reihe, z. B. Anisaldehyd[2]), p-Nitro-benzaldehyd, Nitro-vanillin, bromierte Oxy-benzaldehyde, Brom-piperonal, Brom-zimtaldehyd[3]) lassen sich bei Gegenwart von *Eisessig* und *konz. Salzsäure* mit Phenolen kondensieren, aber es entstehen ausschließlich amorphe Produkte, und ferner verbindet sich 1 Mol. Aldehyd nicht stets mit 2 Mol. Phenol, sondern z. T. auch mit 1 Mol. Phenol. Welche Endprodukte man erhält, hängt wohl nicht so sehr von den Ausgangsstoffen allein, als vielmehr von dem Kondensationsmittel, von der Temperatur und von der Zeit ab[4]).

Salicylaldehyd vereinigt sich mit 2 Mol. Thymol schon in Gegenwart von *verdünnter Schwefelsäure* (5 T. Säure + 1 T. H_2O). Es entsteht ein Triphenylmethanderivat, das in jedem Benzolkern eine Hydroxylgruppe trägt[5]):

Hydroxy-phenyl-dithymol-methan:

$$\overset{[2]}{OH}\cdot C_6H_4\cdot \overset{[1]}{CH}\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OH \\ C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OH \end{matrix}$$

Mehrfach sind auch aromatische Aldehydsäuren mit Phenolen kondensiert worden. So läßt sich Phenol mit Opiansäure (5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure) zu Leuko-piaurin (I), mit o-Phtalaldehydsäure, die in ihrer desmotropen Form als γ-Oxy-lacton reagiert, zu Oxy-phenylphtalid (II) kondensieren; im ersteren Fall arbeitet man in Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* (66° Bé[6])), im zweiten Fall mit höchstens 73%*iger Schwefelsäure* (57° Bé[7])):

I. $$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} + 2\,C_6H_5\cdot OH = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CH:(C_6H_4\cdot OH)_2 \end{matrix} + H_2O:$$

II. $$\left[C_6H_4\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} =\right] C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CHOH \end{matrix}\!\!>\!O + C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}\!\!>\!O + H$$

---

[1]) L. Claisen, A. *237*, 264 (1887). [2]) A. Baeyer, B. *35*, 1197 (1902).
[3]) P. Danckwortt, B. *42*, 4164 (1909). — Vgl. darüber ferner: L. Claisen, A. *237*, 262 (1887). — C. Liebermann und S. Lindenbaum, B. *37*, 1172 (1904). — Siehe auch: L. Kahl, B. *31*, 143 (1898).
[4]) P. Danckwortt, B. *42*, 4165 (1909).
[5]) F. L. Llorens, Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2], *18*, 139; C. *1921*, III, 785.
[6]) C. Liebermann und P. Seidler, B. *20*, 873 (1887).
[7]) A. Bistrzycki und G. J. Öhlert, B. *27*, 2632 (1894).

d) Mehrwertige Phenole verhalten sich ähnlich[1]). Die Kondensationsprodukte neigen aber zur inneren Anhydridbildung[2]) und werden häufig nur in amorpher Form erhalten (vgl. auch oben S. 684, und die dort angegebene Literatur).

Die Bildung wohldefinierter, krystallisierter Hydroxy-triphenyl-methane aus mehrwertigen Phenolen und aromatischen Benzaldehyden wird nur selten beobachtet. Ein solcher Fall liegt z. B. bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Guajacol vor. Man arbeitet am besten nach der Baeyerschen Methode unter Benutzung der Erfahrungen von Feuerstein und Lipp (Fußnote 6, S. 687):

Darstellung von Diguajacyl-phenyl-methan[3]):

$$C_6H_5 \cdot CH\langle \begin{matrix} C_6H_3(OCH_3) \cdot OH \\ C_6H_3(OCH_3) \cdot OH \end{matrix}$$

Zu einer mit Kältemischung abgekühlten Lösung von 5 g Guajacol (2 Mol.) und 2,2 g Benzaldehyd (1 Mol.) in 10 g *Eisessig* setzt man eine abgekühlte Mischung von 60 g *konz. Schwefelsäure* und 10 g *Eisessig* unter Umrühren allmählich hinzu und läßt 5 Stunden in der Kälte (unter 0°) stehen. Man gießt dann auf Eis, zerreibt die bald erstarrende Masse mit Eiswasser, wäscht aus und trocknet auf Ton. Ausbeute an Rohprodukt: nahezu theoretisch.

e) *Auch die Ketone der Fettreihe kondensieren sich — in Gegenwart rauchender Salzsäure —* nach Schema C *leicht mit Phenolen*:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\rangle CO + 2\,C_6H_5 \cdot OH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\rangle C\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} + H_2O.$$

Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt im allgemeinen zwischen 50° und 60°; je größer die Menge der zugesetzten Salzsäure und je geringer das Molekulargewicht des Ketons ist, desto rascher verläuft die Kondensation. Jedoch darf die Menge der *Salzsäure* ein gewisses Maximum nicht übersteigen[4]).

Darstellung von Dimethyl-p-diphenol-methan. — Man versetzt ein Gemisch aus 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1800 ccm *Eisessig* mit 600 ccm *rauchende Salzsäure* (d = 1,19) und läßt das Ganze im verschlossenen Gefäß bei 40—50° stehen. Nach 24 Stunden kühlt man ab und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle. Das Filtrat von diesen wird von neuem auf 40—50° erwärmt usf. — Rascher erhält man das Diphenol durch zweitägiges Erhitzen eines Gemisches aus 1 Teil Aceton, 7 Teilen Phenol und 0,7 Teilen *rauchender Salzsäure* im zugeschmolzenen Rohr auf 80—90°. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und entfernt die letzten Spuren von Phenol im Dampfstrom.

Primäres Produkt bei dieser Reaktion ist eine Molekülverbindung zwischen 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Aceton, wie durch Aufnahme des Schmelzdiagramms einwandfrei feststellbar ist[5]).

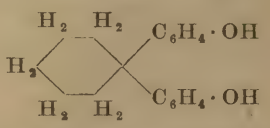
Von den mehrwertigen Phenolen vereinigt sich Resorcin dagegen mit 2 Mol., Brenzkatechin und Hydrochinon mit nur 1 Mol., Pyrogallol mit 3 Mol. Aceton[5]).

---

[1]) A. Baeyer, B. *5*, 25, 280 u. 1096 (1872).
[2]) Siehe z. B.: C. Liebermann und S. Lindenbaum, B. *37*, 1171 (1904).
[3]) W. Manchot, B. *43*, 950 (1910).
[4]) A. Dianin, *Ж*. *1891*, [1], 488; B. *25*, R. 334 (1892).
[5]) Jul. Schmidlin und R. Lang, B. *43*, 2808 (1910).

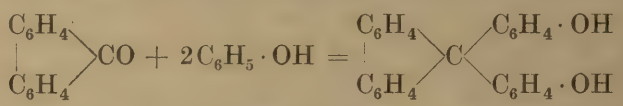
Ziemlich leicht und glatt kondensiert sich Cyclo-hexanon mit Phenol:

Darstellung von Bis-oxyphenyl-1,1-cyclohexan[1]**:**

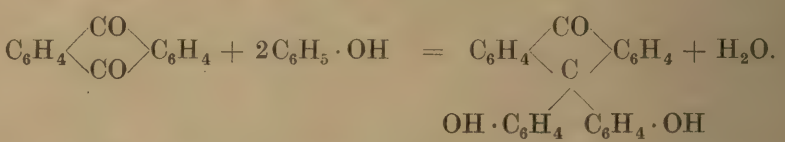


Man erwärmt ein Gemisch von 12 g Phenol mit 3,6 g Cyclohexanon und 3,7 g *konz. Schwefelsäure* unter öfterem Durchschütteln 10—15 Min. schwach über freier Flamme (auf 50—70°). Das Gemisch erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Krystallbrei, der sofort gut mit Wasser ausgewaschen wird. Maximalausbeute: 3,7 g, mittlere Ausbeute: 2 g.

Ebenso kondensiert sich Diphenylenketon mit Phenol beim mehrstündigen Erhitzen mit *Zinnchlorid* auf 115—120°[2]):



Ebenfalls mit *Zinntetrachlorid* als Kondensationsmittel vollzieht sich die Kondensation zwischen Anthrachinon und Phenol nach Schema C zu Phenol-anthrachinon[3]):



Darstellung von Phenol-anthrachinon. — Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es notwendig, unter Ausschluß des Luftsauerstoffs zu arbeiten. Man beschickt ein Kölbchen mit einem innigen Gemisch von je 20 g feingepulvertem Anthrachinon und Phenol mit 25 g *Zinnchlorid*, evakuiert, füllt dann mit trockenem Stickstoff und schmilzt zu. Nach 4—5stündigem Erhitzen auf 135° kocht man die Masse oft mit Wasser aus, behandelt den Rückstand mit verdünntem Alkali, filtriert vom unveränderten Anthrachinon ab und neutralisiert, wobei das Kondensationsprodukt in Gestalt von gelblichgrauen Flocken ausfällt. Ausbeute: etwa 10 g.

3. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden untereinander.

a) *Aldehyde können sich zunächst auf zweierlei Weise durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung miteinander verketten: Erstens durch die sog. Benzoinkondensation und zweitens durch die Aldolkondensation* (vgl. Bd. 3).

Beide Reaktionen gehören jedoch nicht zu den eigentlichen Kondensationsprozessen in dem oben definierten Sinne (vgl. S. 549ff.), da sie ohne Abspaltung von Atomen oder Atomkomplexen verlaufen, sondern zu den Additions- oder Polymerisationsreaktionen. Die Aldole spalten allerdings sehr leicht Wasser ab, und man erhält oft auch direkt die entsprechenden

---

[1]) J. Schmidlin und R. Lang, B. *43*, 2819 (1910).
[2]) C. Gräbe und Ch. Aubin, A. *247*, 285 (1888).
[3]) W. Scharwin und Kusnezof, B. *36*, 2020 (1903); W. Scharwin, Naumof und Sandurin, B. *37*, 3616 (1904).

ungesättigten Aldehyde, z. B. aus Acetaldehyd durch Selbstkondensation Crotonaldehyd (I)[1]), aus Acetaldehyd und Benzaldehyd Zimtaldehyd (II)[2]):

I. $CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O$;

II. $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O$.

Als Kondensationsmittel dienen bei derartigen Reaktionen wässerige Lösungen von *Natriumacetat*[3]), *Kaliumcarbonat*[4]), *Chlorzink*[5]) oder *Cyankalium*[6]), ferner *Natronlauge*[7]) oder — wohl ihre älteste Anwendung als Kondensationsmittel — *Salzsäure*[8]).

Darstellung von Zimtaldehyd[9]). — Ein Gemisch von 10 Teilen Benzaldehyd, 15 Teilen Acetaldehyd, 900 Teilen Wasser und 10 Teilen *10%iger Natronlauge* überläßt man 8—10 Tage bei 30° unter häufigem Umschütteln sich selbst, extrahiert mit Äther und destilliert den Rückstand bei 30—40 mm Druck fraktioniert. Bei ca. 130° geht nahezu reiner Zimtaldehyd über.

Acet-aldol, frisch dargestellt (bei längerem Stehen polymerisiert er sich zu Paraldol), geht schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd über[10]).

b) Bei vorsichtiger Arbeitsweise und unter Anwendung von *Chlorzink* gelingt es, aliphatische und aromatische Aldehyde mit aromatischen Oxyaldehyden in derselben Weise zur Kondensation zu bringen, wie die normale Reaktion zwischen Aldehyden und Phenolen verläuft (S. 684), d. h. trimolekular nach Schema C (S. 668)[11]):

$$R \cdot CHO + 2\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} = R \cdot CH\begin{matrix}C_6H_3(OH) \cdot CHO\\C_6H_3(OH) \cdot CHO\end{matrix} + H_2O.$$

Man gelangt also auf diesem Wege zu Dialdehyd-derivaten des Di- bzw. Triphenyl-methans, je nachdem man von fetten oder aromatischen Aldehyden ausgeht.

Darstellung von Benzal-divanillin[11]):

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}C_6H_2(OH)(OCH_3) \cdot CHO\\C_6H_2(OH)(OCH_3) \cdot CHO\end{matrix}$$

Man verreibt 20 g Vanillin in einem Mörser innig mit 10 g *frisch geschmolzenem Zinkchlorid*, bringt das Gemisch in einen mit Steigrohr versehenen Kolben, setzt 6,5 ccm Benzaldehyd hinzu und erwärmt in einem Ölbade 6 Stunden auf 114—116°. Das Reaktionsprodukt wird in 125 ccm heißer 80%iger Essigsäure bis zum Lösen erhitzt, das

[1]) A. Lieben, A. Spl. *1*, 177 (1861); M. *13*, 519 (1892). — Vgl.: C. Böttinger, A. *208*, 126 (1881).

[2]) L. Chiozza, A. *97*, 350 (1856). — G. Peine, B. *17*, 2117 (1884).

[3]) A. Lieben, a. a. O.

[4]) W. R. Orndorff und S. B. Newbury, M. *13*, 516 (1892). — O. Herzog und O. Kruh, M. *21*, 1095 (1900). — A. Hildesheimer, M. *22*, 497 (1901). — V. Neustädter, M. *27*, 911 (1906).

[5]) J. A. Müller, Bl. [3], *6*, 795; B. *25*, 77 (1892).

[6]) L. Kohn, M. *19*, 519 (1898). — L. Claisen, A. *306*, 322 (1899).

[7]) J. Gust. Schmidt, B. *13*, 2342 (1880). — G. Peine, B. *17*, 2117 (1884).

[8]) L. Chiozza, A. *97*, 350 (1856); vgl. A. Baeyer, A. Spl. *5*, 81 (1867).

[9]) G. Peine, a. a. O.

[10]) W. R. Orndorff und S. B. Newbury, a. a. O.

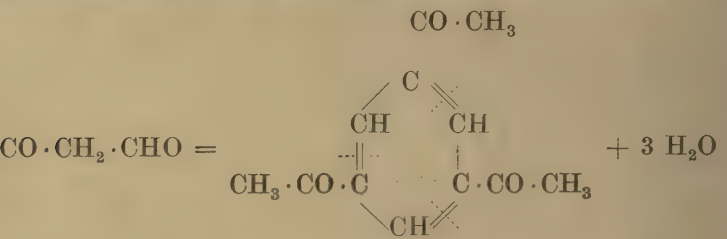
[11]) M. Rogow, B. *34*, 3882 (1901).

Gelöste abgekühlt, mit 600 ccm Wasser versetzt, stehen gelassen und am nächsten Tage abgesaugt.

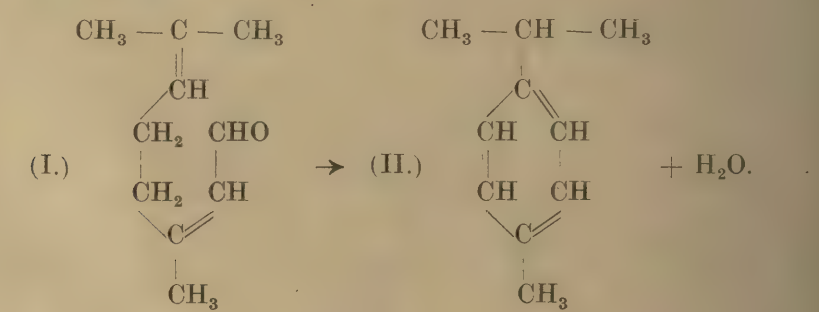
Glatter reagieren auch hier wieder negativ substituierte Benzaldehyde. So verläuft z. B. die Kondensation von Vanillin mit p- und m-Nitro-benzaldehyd schon bei niedrigerer Temperatur und außerdem mit beträchtlich besserer Ausbeute[1]).

Über die Kondensationen von Formaldehyd mit Aldehyden nach Schema A (S. 668), siehe oben (S. 684).

c) Ringbildungen. — Setzt man den bei der Kondensation von Aceton mit Ameisensäure-ester unter Alkoholabspaltung entstehenden (vgl. Kap. 17) Acetyl-acetaldehyd aus seinem zunächst gebildeten Natriumsalz durch Essigsäure in Freiheit, so geht der Keto-aldehyd bei längerem Stehen unter Selbstkondensation in s-Triacetyl-benzol über[2]) (vgl. S. 730):



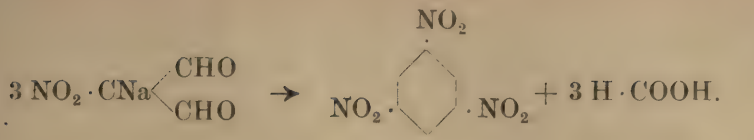
Die innere Kondensation von Citral (Geranial) (I) zu Cymol (1,4-Isopropyl-toluol) (II) läßt sich mit den verschiedensten Kondensationsmitteln erreichen, z. B. mit *Salzsäure*[3]), *Kaliumhydrosulfat*[4]), *Eisessig*[5]) und selbst mit *schwachen Säuren*[6]):



Versetzt man die wässerige Lösung von Natrium-nitro-malonaldehyd mit einer äquimolekularen Menge *Salzsäure*, so scheidet sich beim Stehen s-Trinitro-benzol ab, indem gleichzeitig Ameisensäure frei wird[7]):

---

[1]) M. Rogow, B. *35*, 1961 (1902).
[2]) Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 45367; Frdl. *2*, 547.
[3]) F. D. Dodge, Am. *12*, 553 (1890); B. *24*, R. 90 (1891).
[4]) F. W. Semmler, B. *24*, 201 (1891).
[5]) Ph. Barbier und L. Bouveault, C. r. *118*, 1051 (1894); B. *27*, R. 409 (1894).
[6]) F. Tiemann, B. *32*, 108 (1899).
[7]) H. B. Hill und J. Torrey jr., B. *28*, 2597 (1895) u. Am. *22*, 89; C. *1899*, II, 609.



4. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Ketonen.

Da auch Ketone (Mono- und Diketone, Ketosäuren usw.) saure Methyl- oder Methylengruppen enthalten, ermöglichen sie den gleichen Kondensationsprozeß wie Aldehyde (vgl. den vorigen Abschnitt), *und zwar reagieren sowohl Aldehyde mit Ketonen, wie Ketone untereinander* (über den letzteren Fall siehe S. 698ff.).

Es lassen sich hauptsächlich drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten unterscheiden:

1) 1 Mol. Aldehyd kondensiert sich mit 1 Mol. Keton nach Schema B (S. 668) unter Bildung einfach ungesättigter Ketone; in erster Phase entstehen auch hier aldolartige Anlagerungsprodukte:

$$R \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow R \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$$

Kondensationsmittel: *verdünnte Natronlauge*[1]), besser *Natriummethylat*[2]) oder *Cyankalium*[3]). Methode von Schmidt[4]) und Claisen[5]).

Bei Diketonen reagiert in erster Linie die zwischen den Ketogruppen befindliche Methylengruppe in gleicher Weise.

2) 2 Mol. Aldehyd kondensieren sich mit 1 Mol. Keton nach Schema B (S. 668). Da in Ketonen der Form $-CH_2-CO-CH_2-$ auf jeder Seite der Carbonylgruppe reaktionsfähige Wasserstoffatome vorhanden sind, kann sich die Umsetzung nach 1. auch zweimal abspielen; es bilden sich zweifach ungesättigte Ketone[6]):

$$2\,R \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CHO \cdot R = R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot R + 2\,H_2O$$

Kondensationsmittel: *starke Natronlauge* unter Anwendung *alkoholischer Lösung*.

3) 1 Mol. Aldehyd kondensiert sich mit 2 Mol. Keton nach Schema C (S. 668) unter Bildung von 1,5-Diketonen:

$$R \cdot CHO + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = R \cdot CH\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Geht man von Diketonen aus, so gelangt man zu Tetraketonen.

Kondensationsmittel: ebenfalls *starke Natronlauge*[7]) oder sehr geringe Mengen von *primären oder sekundären Aminen*[8]).

---

[1]) C. Harries, B. *24*, 3180 (1891).
[2]) L. Claisen, B. *20*, 657 (1888).
[3]) L. Claisen, B. *25*, 3164 (1892).
[4]) J. Gust. Schmidt, B. *14*, 1459 (1881).
[5]) L. Claisen, B. *14*, 2468 (1881). — L. Claisen und A. C. Ponder, A. *223*, 140 (1884).
[6]) L. Claisen und A. Claparède, B. *14*, 350 (1881).
[7]) A. Cornelson und St. v. Kostanecki, B. *29*, 240 (1896).
[8]) E. Knoevenagel, A. *281*, 25 (1894).

4) In einigen Fällen kondensieren sich Aldehyde mit Ketone zu ringförmigen Gebilden (siehe unter e, S. 698).

a) Synthesen ungesättigter Ketone. — Man kann sowohl von aliphatischen wie aromatischen Aldehyden ausgehen.

So bildet sich durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton unter Benutzung der Claisenschen Methode bei Gegenwart *sehr verdünnter Natronlauge* das ungesättigte Keton Iso-amyliden-aceton (Methylheptenon[1]):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH=CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O$$

Darstellung von Methyl-heptenon[1]). — Man läßt ein Gemisch von 100 g Isovaleraldehyd und 100 g Aceton mit 100 g *10%iger Natronlauge* und 600 ccm Wasser 3 Tage stehen.

Diese Reaktion ist insofern nur beschränkter Anwendung fähig, als sich nur Aceton leicht kondensiert und sich die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde mit steigendem Molekulargewicht immer mehr verringert[2]).

Aus Acetaldehyd und Aceton entsteht durch *alkalische Agenzien* und besonders durch *Cyankalium* zunächst „Hydracetyl-aceton" (I), das beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder wasserfreier Oxalsäure in Äthyliden-aceton (Crotonsäure-methyl-keton) (II) übergeht[3]):

$$CH_3\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow \underset{(I.)}{CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3} \rightarrow \underset{(II.)}{CH_3\cdot CH=CH\cdot CO\cdot CH_3}.$$

Kondensiert man in derselben Weise Benzaldehyde mit Aceton, so gelingt es nicht, die sich zunächst bildenden Keton-alkohole festzuhalten, sondern es spaltet sich sofort Wasser ab und es entstehen ungesättigte Verbindungen.

Durch Sättigen eines Gemisches von Aceton und Benzaldehyd mit *Salzsäuregas* bildet sich Dibenzyliden-aceton[4]) (Dibenzal-aceton):

$$C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot CH=CH\cdot C_6H_5.$$

Noch günstiger wirkt bei der Darstellung dieser Verbindung und ebenso des Monobenzyliden-acetons (Benzal-acetons): $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot CH_3$ *Natronlauge*[5]) oder eine *alkoholisch-wässerige Cyankaliumlösung*[6]) als Kondensationsmittel.

Wie Aceton reagieren auch gemischte Ketone, z. B. Acetophenon[7]), wobei man auch *Methylalkoholat* als Kondensationsmittel anwenden kann[8]):

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 = \underset{\text{Benzal-acetophenon oder „Chalkon"}}{C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$$

---

[1]) Ph. Barbier und L. Bouveault, C. r. *118*, 198; B. *27*, R. 121 (1894).
[2]) Ph. Barbier und L. Bouveault, C. r. *120*, 1269; B. *28*, R. 607 (1895).
[3]) L. Claisen, B. *25*, 3164 (1892); A. *306*, 322 (1899).
[4]) L. Claisen und A. Claparède, B. *14*, 350 (1881).
[5]) L. Claisen, B. *14*, 2468 (1881). — L. Claisen und A. C. Ponder, A. *223*, 138 (1884).
[6]) L. Claisen, A. *306*, 331 (1899).
[7]) Vgl. z. B.: St. v. Kostanecki und G. Roßbach, B. *29*, 1492 (1896).
[8]) L. Claisen, B. *20*, 657 (1887).

Darstellung von Chalkon[1]. — Man vermischt 12 g Acetophenon mit 10,5 g Benzaldehyd, fügt 3 ccm 20%ige *Natrium-methylat-Lösung* hinzu und läßt das Gemisch, das allmählich vollständig zu schön krystallisiertem Benzyliden-acetophenon erstarrt, einige Tage bei Winterkälte stehen. Ausbeute: 17 g = ca. 90% der Theorie.

Die *Natrium-alkylate* bewähren sich überhaupt ausgezeichnet bei Kondensationen von Ketonen mit Aldehyden; sie gewähren den Vorteil vor der Anwendung *stark verdünnter Natronlauge* nach dem Verfahren nach Schmidt-Claisen (Fußnote 4, 5; S. 693), daß sich große Flüssigkeitsmengen so vermeiden lassen. Von anderer Seite wurde für die gleiche Kondensation ein Zusatz von *Natrium-* oder *Kalium-pyrosulfat* vorgeschlagen[2].

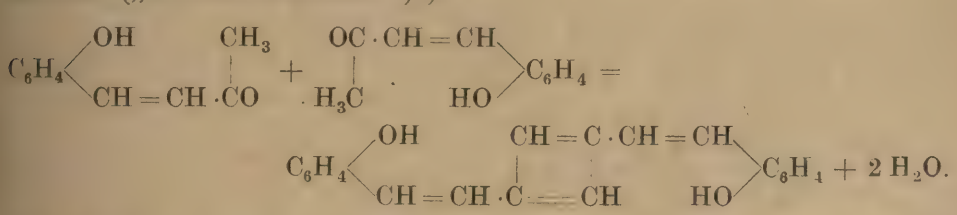
Wie Benzaldehyd reagiert auch Salicylaldehyd mit Aceton und zwar ebenfalls entweder in der Weise, daß je ein Molekül Aldehyd und Keton unter Bildung von Methyl-o-zinnamylketon (Methyl-o-kumarketon) zusammen reagiert (I)[3], oder in der Weise, daß zwei Moleküle Aldehyd sich mit einem Molekül Keton unter Bildung von Di-o-oxy-dibenzal-aceton kondensieren (II)[4]:

$$\text{I. } OH\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \overset{[2]}{OH}\cdot C_6H_4\cdot \overset{[1]}{CH}:CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O;$$

$$\text{II. } 2\,OH\cdot C_6H_4\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = OH\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH + 2\,H_2O.$$

Für beide Reaktionen dient *Natronlauge*, aber *in verschiedenen Konzentrationen* (siehe oben) als Kondensationsmittel.

Kondensiert man Salicylaldehyd mit Aceton dagegen bei Anwesenheit von *konz. Schwefelsäure*, so treten je 2 Moleküle des zunächst entstandenen o-Cumarsäure-methyl-ketons (siehe oben) unter doppelter Wasserabspaltung und Bildung eines Ringes von vier Kohlenstoffatomen zu „Ceracidin" zusammen („Selbstkondensation")[5]:

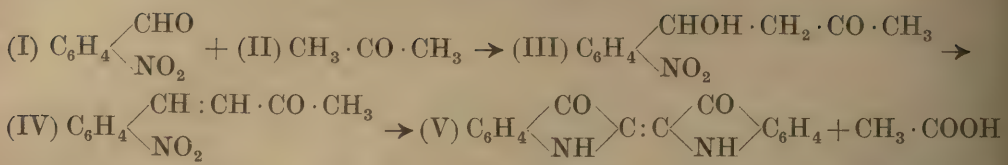


Wie Aceton reagieren allgemein Ketone der Formel $CH_3\cdot CO\cdot CH_2R$ (Methyl-äthylketon, Phenyl-aceton usw.) mit Salicylaldehyd.

Das interessanteste und wichtigste Beispiel der hierher gehörenden Reaktionen ist die Indigosynthese nach Baeyer und Drewsen[6] aus o-Nitrobenzaldehyd (I) und Aceton (II). Zwischenprodukt ist o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon (III), das sehr leicht in o-Nitrobenzylidenaceton (o-Nitrozinnamenyl-methyl-keton) (IV) und dann ebenso glatt in Indigo (V) (und Essigsäure) übergeht. (Vgl. Kap. 19, S. 736.)

---

[1]) L. Claisen, B. *20*, 657 (1887).
[2]) F. Odell und W. Hines, Am. Soc. *35*, 81 (1913); Ch. Z. *37*, R. 326 (1913).
[3]) C. Harries, B. *24*, 3180 (1891).
[4]) R. Fabinyi, D. R. P. 110521; C. *1900*, II, 302.
[5]) R. Fabinyi, D. R. P. 110520; Frdl. *5*, 658.
[6]) A. Baeyer und V. Drewsen, B. *15*, 2856 (1882).

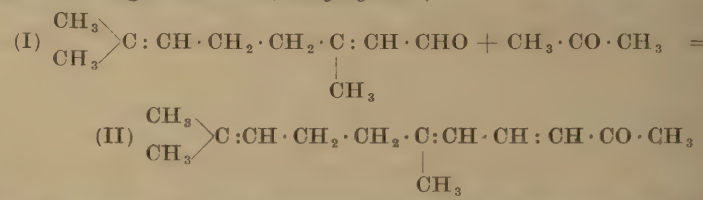


Analog verläuft der Vorgang mit o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure[1]), sowie mit p-Nitro-benzaldehyd und Aceton[2]).

Als Kondensationsmittel wird bei diesen Prozessen gewöhnlich *Natronlauge* angewendet, jedoch sollen alkalisch reagierende Salze, z. B. *Natriumsulfit* oder *tert. Natriumphosphat* vorzuziehen sein[3]) (vgl. S. 556).

Auch die verschiedensten parasubstituierten o-Nitrobenzaldehyde lassen sich so in den entsprechenden substituierten Indigo überführen (vgl. Kap. 19).

Die **Darstellung des Pseudo-jonons** (II) beruht auf der Kondensation von Citral (I) mit Aceton bei Gegenwart von *Barythydrat*[4]):



Das Pseudojonon geht bekanntlich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in ein Gemisch hydroaromatischer isomerer Ketone: das α- und β-Jonon über, das in naher Beziehung zum Iron, dem riechenden Prinzip der Veilchenwurzel, steht und als „künstliches Veilchenöl" technisch dargestellt wird. Ähnlich vollzieht sich die Bildung des β-Jonons aus β-Cyklocitral und Aceton bei Gegenwart von *Natriumalkoholat*[5]).

Bei Gegenwart von *1%iger Natronlauge* läßt sich auch Citronellal mit Aceton kondensieren[6]).

Statt in Gegenwart von Wasser arbeitet man vorteilhafter, um Verharzungen zu vermeiden, mit *Natrium-amid*[7]) oder mit *sublimiertem Aluminiumchlorid*[8]).

Auf die überaus zahlreichen Patente, die die Darstellung der verschiedenen Jononarten zum Gegenstande haben, kann im übrigen hier nicht näher eingegangen werden[9]).

b) Ringförmige Ketone gehen mit Aldehyden die gleiche Reaktion ein. Kondensiert man z. B. Indanon in Anwesenheit von *alkoholischer Natronlauge* oder auch *alkoholischer Salzsäure* mit Benzaldehyd, so gelangt man zu Benzal-indanonen.

---

[1]) A. Baeyer und V. Drewsen, B. *15*, 2862 (1882). — Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 19768; Frdl. *1*, 140.

[2]) A. Baeyer und P. Becker, B. *16*, 1968 (1883).

[3]) D. R. P. 146294; Frdl. *7*, 274.

[4]) Ferd. Tiemann und P. Krüger, B. *26*, 2692 (1893). — Haarmann und Reimer, D. R. P. 73089; Frdl. *3*, 889. — F. Tiemann, B. *31*, 840 (1898).

[5]) F. Tiemann, B. *33*, 3722 (1900).

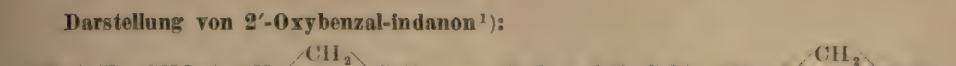
[6]) H. Rupe und W. Lotz, B. *36*, 2801 (1903).

[7]) F. Bayer & Co., D. R. P. 147839; C. *1904*, I, 128.

[8]) J. G. Pereira, Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid *7*, 491 (1908); Ch. Z. *33*, R. 406 (1909).

[9]) Vgl. z. B.: H. Winther, Patente, I, 637ff.

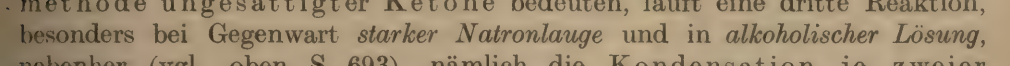
Darstellung von 2'-Oxybenzal-indanon[1]):



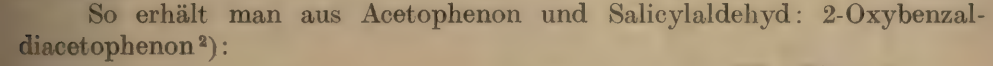
Zu einer warmen alkoholischen Lösung molekularer Mengen Salicylaldehyd und Indanon setzt man die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Aldehyds an 50%*iger Natronlauge*. Es scheidet sich ein Krystallbrei des Natriumsalzes aus; man nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert, säuert mit Salzsäure an, preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute: nahezu quantitativ.

Neben diesen Prozessen, die also eine allgemeine Darstellungsmethode ungesättigter Ketone bedeuten, läuft eine dritte Reaktion, besonders bei Gegenwart *starker Natronlauge* und in *alkoholischer Lösung*, nebenher (vgl. oben S. 693), nämlich die Kondensation je zweier Moleküle Keton mit je einem Molekül Aldehyd (vgl. Schema C, S. 668).

So erhält man aus Acetophenon und Salicylaldehyd: 2-Oxybenzaldiacetophenon[2]):



c) Zu Tetraketonen gelangt man, wenn man z. B. Formaldehyd mit Acetyl-aceton in Gegenwart von *Diäthylamin* oder *Piperidin* kondensiert[3]):

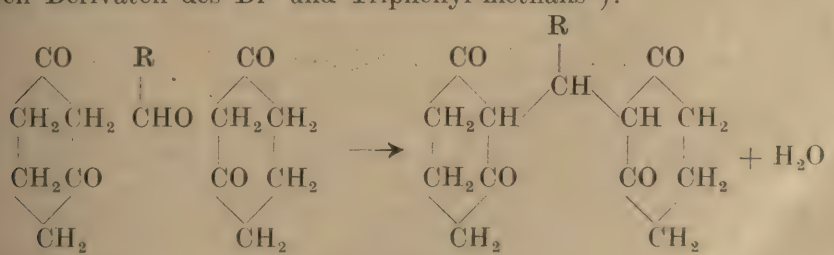


Darstellung von Methylen-bisacetyl-aceton (Tetraacetyl-propan). — Man mischt 50 g Acetyl-aceton mit 20 g Formaldehyd (40%ige Lösung) unter Eiskühlung und fügt wenige Tropfen *Piperidin* hinzu. Nach wenigen Stunden bilden sich zwei Schichten, deren untere das Tetraketon enthält.

Analog reagieren andere Aldehyde, z. B. Acetaldehyd[4]), Benzaldehyd[5]), bzw. andere β-Diketone.

Über weitere Kondensationen von Aldehyden mit Ketonen bei Gegenwart von *tertiären Aminen* nach der Methode von Knoevenagel vgl. den Abschnitt: „Aldehyde und Ketone", Bd. 3.

d) Auch gewisse cyclische Ketone, z. B. die Hydro-resorcine, vereinigen sich in analoger Weise leicht, und zwar ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels („Autokondensation") mit Aldehyden zu hydrierten Derivaten des Di- und Triphenyl-methans[6]):



[1]) W. Feuerstein, B. *34*, 413 (1901).

[2]) A. Cornelson und St. v. Kostanecki, B. *29*, 240 (1896).

[3]) M. Scholtz, B. *30*, 2296 (1897); vgl.: E. Knoevenagel und W. Ruschhaupt, B. *31*, 1025 (1898).

[4]) In stark mit Chloroform verdünnter Lösung unter Einleiten von Salzsäure bei 0°: Knoevenagel und Ruschhaupt, a. a. O., 1029.

[5]) H. Ryan und J. M. Dunlea, B. *47*, 2423 (1914).

[6]) D. Vorländer, A. *309*, 348 (1899).

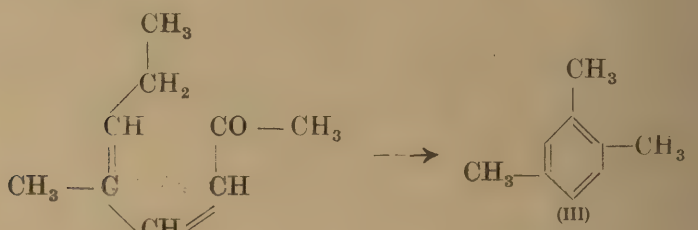
Darstellung von Benzal-bishydro-resorcin[1]. — Man löst 30 g rohes Hydroresorcin und 15 g Benzaldehyd in einer Mischung von 90 ccm Alkohol und etwa 200 ccm Wasser, läßt 1—2 Tage stehen und krystallisiert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Alkohol um.

e) Ringbildungen. — Aus Methyl-äthyl-acrolein (I) und Aceton bildet sich nach Schema B (S. 668) das normale Kondensationsprodukt (II), das beim Kochen mit *Chlorzink* in 1,3,4-Trimethyl-benzol (Pseudo-cumol) (III) übergeht[2]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : \underset{\displaystyle CH_3}{C} \cdot CHO \xrightarrow{+\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : \underset{\displaystyle CH_3}{C} \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$$

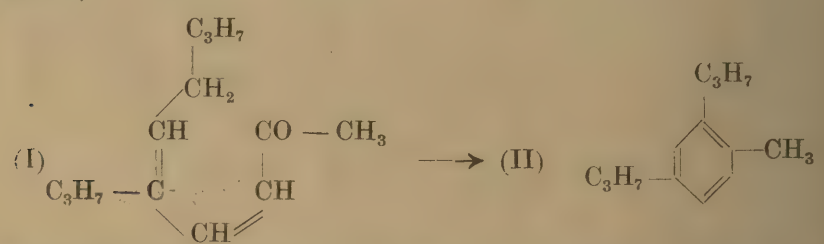
(I) (II)

oder

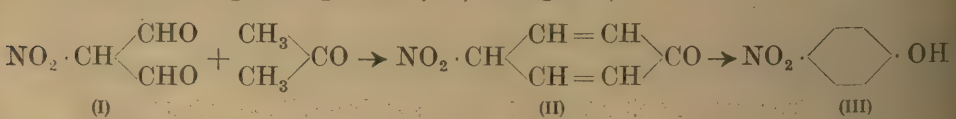


(III)

In ähnlicher Weise entsteht aus 2 Mol. Isovaleraldehyd und 1 Mol. Aceton ein Kondensationsprodukt (I), das sich in Diisopropyl-toluol (II) verwandelt[3]):



Kondensiert man die wässerige Lösung des Natriumsalzes von Nitromalonsäure-aldehyd (I) mit Aceton bei Gegenwart von *Natronlauge*, so erhält man das Natriumsalz des normalen Kondensationsprodukts (II), das auf Zusatz von Salzsäure in p-Nitrophenol (III) übergeht[4]):



(I) (II) (III)

5. Wasserabspaltung zwischen Ketonen untereinander.

Ebenso wie Aldehyde untereinander Kondensationen eingehen (vgl. S. 690ff.), *und wie Aldehyde sich mit Ketonen kondensieren* (vgl. S. 693ff.), *so verketten*

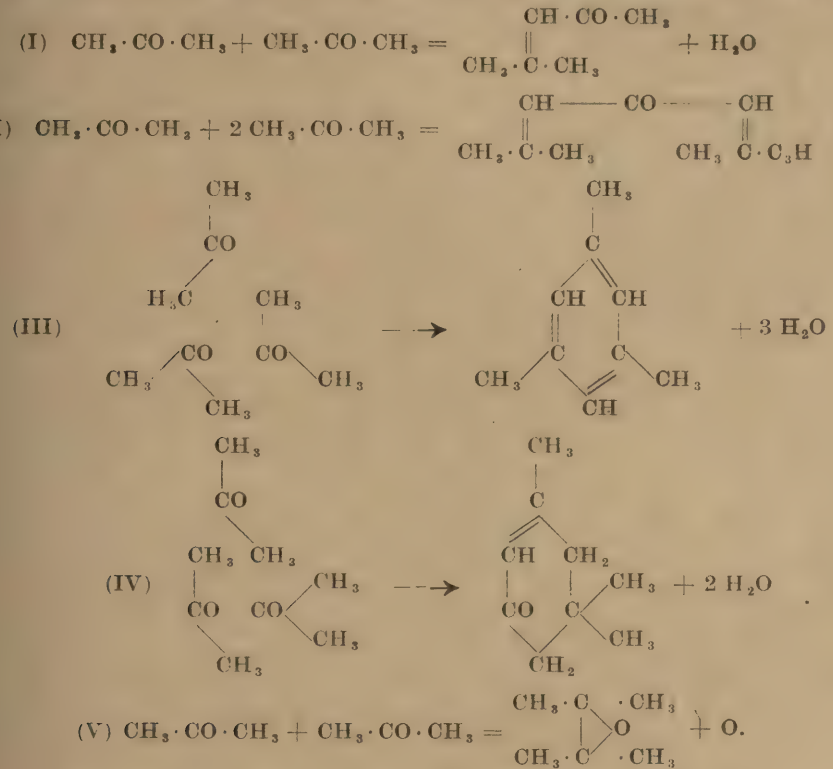
---

[1]) D. Vorländer und O. Strauß, A. *309*, 375 (1899).
[2]) Ph. Barbier und L. Bouveault, C. r. *120*, 1420; B. *28*, R. 608 (1895).
[3]) Ph. Barbier und L. Bonveault, C. r. *120*, 1420; B. *28*, R. 608 (1895).
[4]) H. B. Hill und J. Torrey jr., Am. *22*, 89; C. *1899*, II, 609 u. B. *28*, 2597 (1895).

sich auch Ketone durch die Wirkung kondensierender Agenzien unter Wasserabspaltung miteinander.

a) Als typisches Beispiel sei das Verhalten des einfachsten Ketons, des Acetons, Kondensationsmitteln gegenüber geschildert.

Aceton läßt sich hauptsächlich fünf verschiedenen Kondensationsprozessen[1]) unterwerfen. Es geht nämlich über: entweder in Mesityloxyd (I), oder in Phoron (II), oder in Mesitylen (1,3,5-Trimethyl-benzol) (III), oder in Isophoron (IV), oder endlich in Pinakolin[2]) (V):



In erster Phase der Reaktion dürften bei den meisten dieser Kondensationen aldolartige Additionsprodukte (z. B. Aceton-alkohol, siehe weiter unten) entstehen, die leicht Wasser abspalten und in ungesättigte Verbindungen übergehen.

Mesityloxyd und Phoron entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie *Chlorzink, Schwefelsäure, Salzsäure, Ortho- oder Metaphosphorsäure*[3]) *Aluminiumchlorid, metallischem Calcium* usw. Man wendet z. B. *Salzsäuregas* an, indem man Aceton unter guter Kühlung damit sättigt, zersetzt die zunächst entstandenen

[1]) Über eine weitere Reihe von Kondensationsprodukten des Acetons (Xylitone) vgl. z. B.: E. Knoevenagel und R. Schwartz, B. *39*, 3441 (1906); E. Knoevenagel und L. Blach, B. *39*, 3451 (1906); E. Knoevenagel und H. Beer, B. *39*, 3457 (1906).

[2]) Über diese nicht unter Austritt von Wasser, sondern von Sauerstoff vor sich gehende Kondensation siehe oben (Kap. 5, S. 609—611).

[3]) P. Neogi, Ch. Z. *35*, 465 (1911).

Salzsäure-Additionsprodukte durch Alkalilauge und trennt Mesityloxyd und Phoron durch Destillation[1]).

Speziell zur Gewinnung von Mesityloxyd wurde sublimiertes Aluminiumchlorid[2]), ferner metallisches Calcium[3]) als Kondensationsmittel vorgeschlagen.

Darstellung von Mesityloxyd[2]). — Man erwärmt 150 ccm über geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten Acetons mit 10 g *sublimierten Aluminiumchlorids* 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf etwa 40°, gießt das Reaktionsprodukt in 1000 ccm einer 10%igen Natriumhydroxydlösung, hebt die obere der zwei sich bildenden Schichten ab und trocknet sie über Chlorcalcium. Dann wird das überschüssige Aceton abgedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausbeute: 15 ccm.

Bei der Einwirkung von *Alkalien* auf Aceton entsteht ebenfalls Mesityloxyd. Als primäres Reaktionsprodukt konnte hierbei Diaceton-alkohol (I) festgestellt werden[4]), der durch Destillation über einer verhältnismäßig geringen Menge *konz. Schwefelsäure* leicht in Mesityloxyd (II) überführbar ist:

$$\text{(I.)}\quad \begin{matrix} CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix} \rightarrow \text{(II.)}\quad \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$$

Auf diese Reaktionsfolge gründet sich ebenfalls eine Darstellungsmethode für Mesityloxyd[5]).

Kondensiert man Aceton mit *Kalk* oder *Natriumäthylat*, so entsteht neben dem Mesityloxyd das Isophoron, ein mit dem Phoron isomeres cyclisches Keton, das zur technischen Darstellung von Riechstoffen dient[6]). Während aber Aceton bei Behandlung mit *Natriumäthylat* nur sehr langsam in Isophoron übergeht, erfolgt die Kondensation bei Anwesenheit von *Natriumamid* augenblicklich unter heftiger Ammoniakentwicklung.

Darstellung von Isophoron. Gewöhnliches Aceton (Sdp. 56—58°) wird mit Chlorcalcium getrocknet und in dasselbe dann unter Kühlung fein gepulvertes *Natriumamid* langsam eingetragen, und zwar auf 1 kg Aceton ca. 150 g Natriumamid. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis zersetzt und die abgehobene Ölschicht nach dem Auswaschen mit wenig Wasser mit Dampf destilliert. Hierbei geht zuerst das Aceton über, dann ein Öl, das gesondert aufgefangen, vom Wasser nach Zusatz von Kochsalz abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert wird. Siedepunkt des Isophorons 110°[7]).

Zur **Darstellung von Mesitylen** versetzt man 300 ccm Aceton allmählich mit einem abgekühlten Gemisch von 300 ccm *Vitriolöl* und 150 ccm Wasser, läßt 24 Stunden stehen und destilliert dann langsam[8]). Auch aus Phoron läßt sich Mesitylen gewinnen, wenn man es mit Schwefelsäure destilliert[9]). Dagegen entsteht aus Phoron durch Wasserentziehung mittels *Chlorzink* oder *Phosphorpentoxyd* ein dem Mesitylen isomerer Kohlen-

---

[1]) A. Baeyer, A. *140*, 297 (1866); vgl. L. Claisen, A. *180*, 1 (1875); P. C. Freer und A. Lachmann, Am. *19*, 887 Anm. (1898); C. *1898*, I, 202.

[2]) J. G. Pereira, Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid, *7*, 491 (1908); Ch. Z. *33*, R. 406 (1909).

[3]) P. N. Raikow, Ch. Z. *37*, 1455 (1913).

[4]) K. Koelichen, Z. ph. C. *33*, 129 (1900).

[5]) M. Kohn, D. R. P. 208635; Frdl. *9*, 62.

[6]) W. Kerp und F. Müller, A. *299*, 211 (1898); vgl. W. Kerp, A. *290*, 137 (1896).

[7]) M. Freund und E. Speyer, B. *35*, 2322 (1902); vgl. D. R. P. 134982 der Farbwerke Höchst a. M. (C. *1902*, II, 1164).

[8]) F. W. Küster und A. Stallberg, A. *278*, 210 (1894).

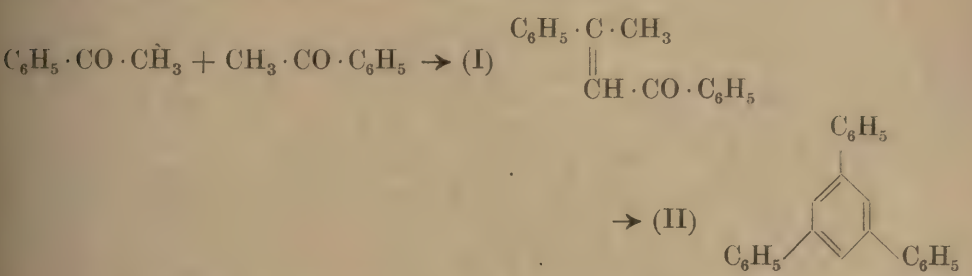
[9]) L. Claisen, A. *180*, 18 (1875).

wasserstoff, nämlich Pseudocumol (1,2,4-Trimethyl-benzol)[1]), ein Beispiel dafür wieviel von der Wahl des Kondensationsmittels abhängt (vgl. S. 555/556).

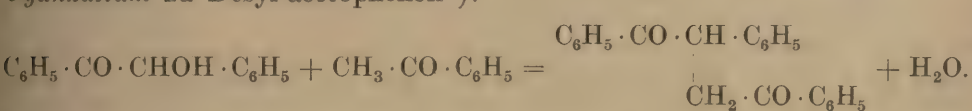
b) Ähnliche Kondensationen, wie im vorstehenden am Aceton beschrieben, gehen zahlreiche andere Ketone und auch Gemische von solchen mit Aceton ein.

Von Ringschließungen, die der Bildung von Mesitylen aus Aceton analog sind, sei erwähnt, daß Methyl-äthyl-keton in 1,3,5-Triäthyl-benzol, Methyl-n-propyl-keton in 1,3,5-Tri-n-propyl-benzol, Oxymethylen-aceton (oder Formyl-aceton) leicht in 1,3,5-Triacetyl-benzol übergeht.

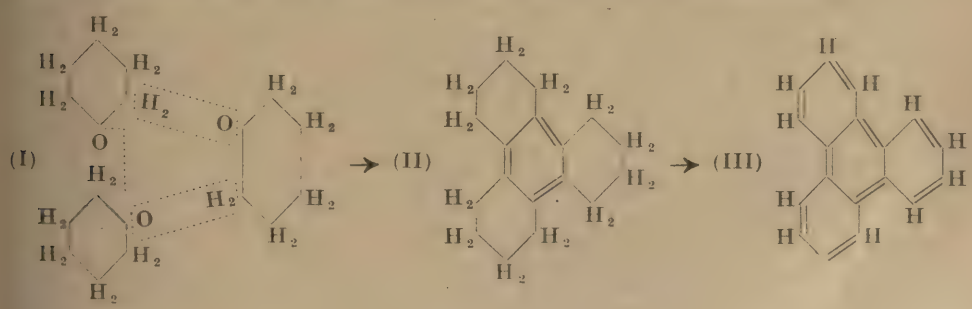
Acetophenon verwandelt sich bei der Selbstkondensation mittelst *Chlorzinks*[2]) oder *Jods*[3]) zunächst in 7-Methyl-benzal-acetophenon („Dypnon") (I), sodann in (s)-1,3,5-Triphenyl-benzol (II):



Mit Benzoin kondensiert sich Acetophenon unter dem Einfluß von *Cyankalium* zu Desyl-acetophenon[4]):



c) Auch Cyklohexanon (I) kondensiert sich — in derselben Weise wie Aceton zu Mesityloxyd — durch Einwirkung *methylalkoholischer Schwefelsäure*. Man gelangt so zu einem Dodekahydro-triphenylen (II), das beim Leiten über erhitztes Kupfer in Triphenylen (III) übergeht, das nächsthöhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphtalin, Phenanthren[5]):

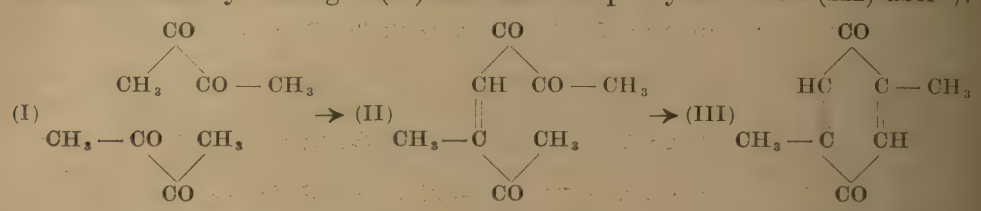


[1]) O. Jacobsen, B. *10*, 854 (1877).
[2]) C. Engler und L. Dengler, B. *26*, 1445 (1893).
[3]) E. Knoevenagel, J. pr. [2], *89*, 1 (1914). — Vgl. auch: M. Delacre, Bull. Acad. roy Belgique *1900*, 64 u. 68; C. *1900*, II, 255.
[4]) Smith, Soc. *57*, 644; B. *26*, 61 (1893).
[5]) C. Mannich, B. *40*, 153 u. 159 (1907).

Cyklohexanon geht ferner auch die der Phoron- und der Mesitylenbildung analogen Kondensationen ein[1]).

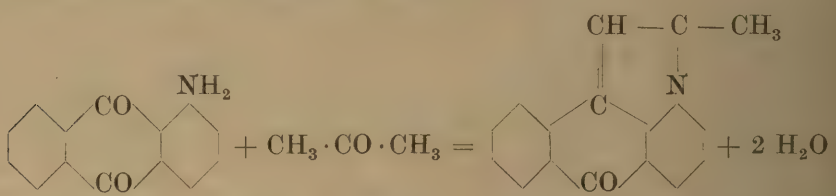
Auf die Kondensation von 3-Methyl-hexanon mit Aceton in Gegenwart von *5%iger Natriumäthylatlösung* sei hier nur hingewiesen[2]).

d) In ähnlicher Weise kondensieren sich sodann manche Diketone zu Chinonderivaten. Diacetyl (I) geht z. B. durch *Alkalien* zuerst in Dimethyl-chinogen (II) und dann in p-Xylochinon (III) über[3]):

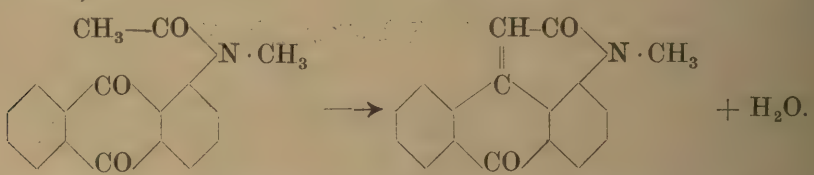


Ebenso verwandelt sich Acetyl-propionyl in Duro-chinon (Tetramethyl-chinon[4])).

e) *Auch Chinone können mit Ketonen Kondensationen eingehen.* So bildet sich aus α-Amino-anthrachinon und Aceton in Gegenwart von *Alkalien* ein Pyridinring, indem sich zwei Moleküle Wasser abspalten und nicht bloß eine direkte Kohlenstoffverkettung, sondern auch eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung zustande kommt[5]):



Auch gehen die durch Kochen der α-Amino-anthrachinone mit Essigsäure-anhydrid entstehenden Acetylverbindungen beim Behandeln mit Alkalien unter Wasseraustritt in Pyridonderivate über[6]):



Über diese „Peri-Ringschlüsse" des Anthrachinons existiert eine umfangreiche Literatur, namentlich in zahllosen Patenten der verschiedenen Farbenfabriken[7]).

---

[1]) O. Wallach, B. *40*, 70 (1907).

[2]) Siehe: O. Wallach, A. *300*, 268 (1898).

[3]) H. v. Pechmann, B. *21*, 1418 (1888).

[4]) H. v. Pechmann, ebenda, S. 1420.

[5]) Frz. Patent 372676 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.; vgl. Ch. Z. 1907, Rep. 201; ebenda 1908, Rep. 403, Rep. 420; ebenda 1909, Rep. 67 usw.

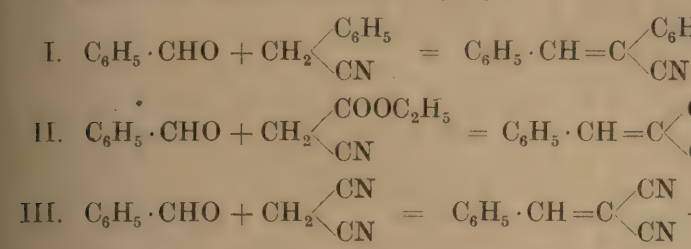
[6]) D. R. P. 192201 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.; vgl. Ch. Z. 1907, Rep. 627.

[7]) Vgl. ferner F. Sachs, A. *365*, 53 u. 135 (1909).

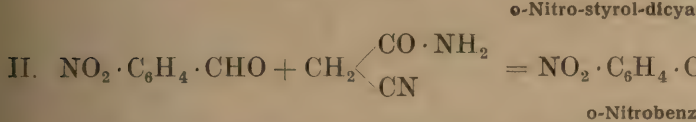
6. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Nitrilen.

Aldehyde, besonders solche der aromatischen Reihe, kondensieren sich leicht unter Wasserabspaltung mit den sauren Methylengruppen in Cyaniden.

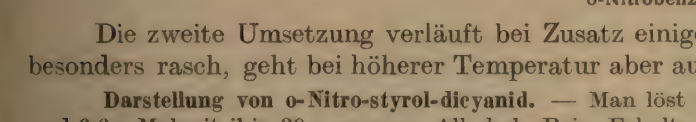
So liefert z. B. Benzaldehyd mit Benzylcyanid bei Gegenwart von *Natriumalkoholatlösung* in quantitativer Ausbeute Benzal-benzylcyanid (*α*-Phenyl-zimtsäure-nitril) (I)[1]), mit Cyan-essigester Cyan-zimtsäure-ester (II)[2]), mit Malonitril Benzal-malonitril (III)[3]):



Besonders leicht, bereits ohne Kondensationsmittel („Autokondensation"), reagiert o-Nitro-benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Malonitril (I) und ebenso mit Cyan-acetamid (II)[4]):



o-Nitro-styrol-dicyanid



o-Nitrobenzal-cyan-acetamid

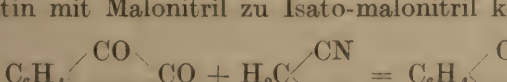
Die zweite Umsetzung verläuft bei Zusatz einiger Tropfen *Diäthylamin* besonders rasch, geht bei höherer Temperatur aber auch freiwillig vonstatten.

Darstellung von o-Nitro-styrol-dicyanid. — Man löst 15,1 g o-Nitro-benzaldehyd und 6,6 g Malonitril in 30 g warmem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt ab und wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute: quantitativ.

Darstellung von o-Nitrobenzal-cyan-acetamid. — Man löst 15,1 g des Aldehyds und 8,4 g Cyan-acetamid in 30 g Alkohol, kühlt rasch ab und versetzt mit einigen Tropfen *Diäthylamin*, wobei die freiwillige Erwärmung nicht über 35° steigen soll. Es erfolgt Lösung und alsbald Krystallisation des Kondensationsproduktes. Ausbeute: quantitativ.

Resorcin-aldehyd (2,4-Dioxy-benzaldehyd) und p-Dimethyl-amino-benzaldehyd kondensieren sich mit Malonitril beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen in äquimolekularen Mengen unter Zusatz weniger Tropfen *Sodalösung* zu den entsprechenden Benzal-malonitrilen[5]).

Nach derselben Methode, aber schon ohne Zusatz von Sodalösung, läßt sich Isatin mit Malonitril zu Isato-malonitril kondensieren[5]):



[1]) H. V. Frost, A. *250*, 157 (1889). — Vgl.: Viktor Meyer, B. *21*, 355, Fußnote 1 (1888).

[2]) J. T. Carrick, J. pr. [2], *45*, 500 (1892).

[3]) R. Heuck, B. *28*, 2253 (1895).

[4]) G. Heller und P. Wunderlich, B. *47*, 1617 (1914).

[5]) W. Walter, B. *35*, 1320 (1902).

7. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Carbonsäuren, sowie Oxy- und Aldehydo-carbonsäuren.

(bezw. deren Salzen oder Estern).

(*Perkinsche* und *Claisensche Synthese.*)

a) *Sowohl aliphatische wie aromatische Aldehyde — besonders aber die letzteren — sind befähigt, mit sauren Methyl- oder Methylengruppen, die sich in ein- oder mehrbasischen fetten oder fettaromatischen Säuren bezw. deren Natriumsalzen befinden, Kondensationen einzugehen.* Als wasserabspaltendes Kondensationsmittel dient hierbei u. a. *Essigsäureanhydrid* oder besser das Anhydrid der betreffenden Säure, die mit dem Aldehyd kondensiert werden soll. Diese von Bertagnini[1]) entdeckte und von Perkin[2]) aufgeklärte Reaktion gehört zu den wichtigsten synthetischen Methoden der organischen Chemie; sie dient — in ihrer Hauptanwendung — zur Darstellung ungesättigter Säuren, und da diese leicht Wasserstoff addieren, indirekt auch zur Darstellung gesättigter Säuren.

Die im übrigen analoge Claisensche Synthese geht von den Estern der Carbonsäuren aus und führt dementsprechend zu den Estern α,β-ungesättigter Säuren. Als Kondensationsmittel dient *Natrium*[3]).

Wie bei der völlig analogen Kondensation zwischen Aldehyden untereinander, zwischen Aldehyden und Ketonen usw. nach Schema B (vgl. die vorhergehenden Abschnitte) ist auch hier der primäre Vorgang eine Addition: es entstehen zunächst β-Oxysäuren, die aber unter den Bedingungen der Reaktion äußerst leicht ihre Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des der Carboxylgruppe benachbarten (α-)Kohlenstoffatoms als Wasser abspalten und in α,β-ungesättigte Säuren übergehen; z. B.:

$$R\cdot CHO + CH_3\cdot COOH \rightarrow R\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH \rightarrow R\cdot CH{=}CH\cdot COOH.$$

Benzaldehyd läßt sich z. B. mit Brenztraubensäure bei Gegenwart von *Salzsäure* zu Cinnamyl-ameisensäure (I)[4]), mit Lävulinsäure mittelst frisch geschmolzenen *Natriumacetats* zu Benzal-lävulinsäure (II)[5]) kondensieren:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot COOH = C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot COOH + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH = C_6H_5\cdot CH{=}C\begin{cases}COOH\\ CH\cdot CO\cdot CH_3\end{cases} + H_2$$

Darstellung von Cimamyl-ameisensäure. — Man sättigt ein äquimolekulares Gemisch der beiden Komponenten unter starker Abkühlung mit *Salzsäuregas*, läßt einige Tage gut verstopft stehen, versetzt mit Eiswasser und bringt die Säuren durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat in Lösung. Dann wird die abfiltrierte und ausgeätherte Lösung zur Abscheidung der Säure mit Salzsäure versetzt und wiederum ausgeäthert.

Um Benzaldehyd mit p-Nitro-phenyl-essigsäure zu p-Nitro-stilben-μ-carbonsäure (p-Nitro-phenyl-zimtsäure):

---

[1]) C. Bertagnini, A. *100*, 126 (1856).

[2]) W. H. Perkin, Soc. *31*, 389 (1877); B. *10*, 299 (1877).

[3]) L. Claisen, B. *23*, 977 (1890). — Vgl. auch: L. Claisen und F. E. Matthews, A. *218*, 170 (1883).

[4]) L. Claisen und A. Claparède, B. *14*, 2472 (1881).

[5]) H. Erdmann, B. *18*, 3441 (1885).

$$C_6H_5 \cdot CH = \overset{[1]}{C}\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NO_2\,[4] \\ COOH \end{matrix}$$

zu kondensieren, erhitzt man das Gemisch der Komponenten 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 205° [1]). Der Prozeß verläuft glatter, wenn man *Piperidin* hinzufügt; schon bei 150—160° setzt dann eine lebhafte Reaktion ein, aber gleichzeitig wird Kohlendioxyd abgespalten, und es entsteht p-Nitro-stilben [2]). *Piperidin* wirkt hierbei also in doppelter Hinsicht als Katalysator, einerseits die Kondensation, andererseits die Kohlendioxydabspaltung beschleunigend.

b) Geht man von aromatischen Dialdehyden aus, so reagiert z. B. im Falle des Terephtalaldehyds nur die eine Aldehydgruppe, und es entsteht eine ungesättigte Aldehydsäure [3]):

$$C_6H_4\begin{matrix} CHO\ [1] \\ CHO\ [4] \end{matrix} + CH_3 \cdot COOH = C_6H_4\begin{matrix} CHO \\ CH=CH \cdot COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Darstellung von Benzaldehyd-zimtsäure. — Man erhitzt ein Gemisch des Aldehyds mit geschmolzenem *Natriumacetal* (2 Teile) und *Essigsäure-anhydrid* (3 Teile) einige Stunden auf 150—160°, zieht die Reaktionsmasse mit Sodalösung in der Wärme aus, fällt die Lösung warm mit Schwefelsäure und extrahiert im Apparat mit Chloroform.

c) In einzelnen Fällen kondensiert sich 1 Mol. Aldehyd auch mit 2 Mol. der Gegenkomponente unter Bildung gesättigter Säuren nach Schema C (S. 668), z. B. wenn man p-Tolylaldehyd mit Acetessigester bei Gegenwart von *Diäthylamin* umsetzt [4]):

$$\overset{[4]}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{[1]}{CHO} + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH \cdot COOR \\ | \\ CH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot COOR \end{matrix} + H_2O$$

Darstellung von p-Methyl-benzyliden-bisacetessigester. — Man mischt 36 g Tolylaldehyd mit 78 g Acetessigester, erwärmt unter Zusatz von 3 g *Diäthylamin* auf dem Wasserbade auf 40° und läßt dann einige Wochen stehen, bis die Masse erstarrt ist. Ausbeute: 107 g = 98,6% der Theorie.

In analoger Weise reagiert u. a. Formaldehyd mit Gallussäure unter Bildung von Methylen-digallussäure (Hexaoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure); die Reaktion verläuft, ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, auffallend leicht [5]):

$$CH_2O + 2C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH = COOH \cdot (OH)_3C_6H{-}CH_2{-}C_6H(OH)_3 \cdot COOH + H_2O.$$

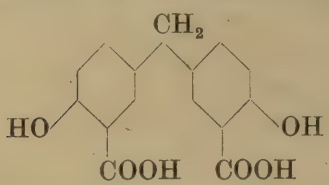
Darstellung von Methylen-digallussäure [6]). — Man löst in einem mit Kühler versehenen Rundkolben auf einem stark siedenden Wasserbade 100 g Gallussäure in 1125 g

[1]) R. v. Walther und A. Wetzlich, J. pr. [2], *61*, 181 (1900).
[2]) P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, B. *44*, 1107 (1911).
[3]) W. Löw, A. *231*, 375 (1885).
[4]) B. Flürscheim, B. *34*, 787 (1901).
[5]) N. Caro, B. *25*, 946 (1892). — Vgl.: A. Baeyer, B. *5*, 1096 (1872); W. Kleeberg, A. *263*, 285 (1891).
[6]) R. Möhlau und L. Kahl, B. *31*, 260 (1898), wo noch drei weitere Methylen-digallussäuren beschrieben werden.

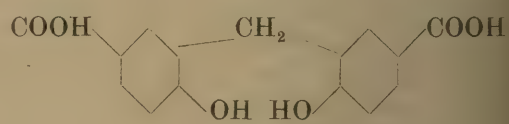
Wasser und fügt unter Rühren 375 g heiße *konz. Salzsäure* und 60 g 40%ige Formaldehydlösung hinzu. Nimmt die alsbald erfolgende Abscheidung der Methylen-digallussäure nicht mehr zu, so läßt man erkalten, filtriert ab und wäscht gut aus. Die Rohsäure wird mit Wasser ausgekocht, heiß filtriert und zur Entfernung geringer Farbstoffmengen erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute: 57%.

Acetaldehyd wirkt auf Gallussäure ungleich schwieriger und unter anderen Verhältnissen als Formaldehyd ein. Ähnliches gilt für Benzaldehyd[1]).

Auch mit Salicylsäure[2]) sowie mit p-Oxy-benzoesäure[3]) kondensiert sich Formaldehyd zu Diphenyl-methan-Derivaten; im ersteren Fall tritt die Methylengruppe in die para-Stellung (I), im zweiten Fall in die ortho-Stellung (II) zur Hydroxylgruppe:

I. 

4,4'-Dioxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure

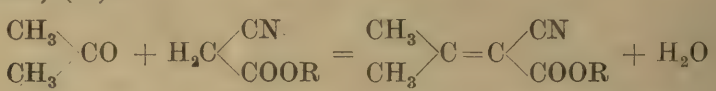
II. 

2,2'-Dioxy-diphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure

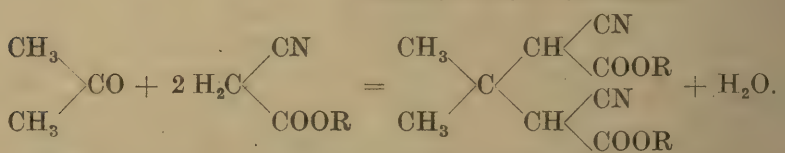
Darstellung der Verbindung I. — Man erhitzt 2 Teile Salicylsäure mit 1 Teil 40%ige Formaldehydlösung und 8 Teile *konz. Salzsäure* auf dem Wasserbade solange, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver verwandelt haben.

d) Ebenso wie Aldehyde können auch Ketone mit Carbonsäuren, die saure Methylengruppen enthalten, kondensiert werden, jedoch weniger leicht[4]).

Die Kondensation zwischen Aceton und Cyan-essigester erfolgt gleichzeitig dimolekular nach Schema B (I) und trimolekular nach Schema C (S. 668) (II):

I. 

Dimethyl-methylen-cyan-essigester

II. 

Dimethyl-methylen-dicyanessigester

Kondensation von Aceton mit Cyan-essigester[4]). — Zu einem mit Eis gut gekühltem Gemisch von 36 g reinem und trockenem Aceton und 150 g Cyan-essigester (ca. 2 Mol.) fügt man etwa 15 Tropfen *Diäthylamin* hinzu, läßt gut verschlossen in einer Kältemischung, bis das Eis geschmolzen ist, dann 24 Stunden an einem kalten Ort und etwa 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Am Schluß erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbade, hebt die wässerige Schicht ab und fraktioniert das Öl im Vakuum. Unter 10 mm Druck destilliert bei 100—120° hauptsächlich der ungesättigte, bei 120—175° der gesättigte Ester über.

Auch cyclische Ketone lassen sich mit Cyan-essigester durch Basen unter Wasseraustritt im Sinne der obigen Gleichung I vereinigen[5]).

---

[1]) L. Kahl, B. *31*, 150 u. 151 (1898).
[2]) L. Kahl, B. *31*, 148 (1898). — J. R. Geigy & Co., D.R.P. 49970; Frdl. *2*, 50.
[3]) F. Epstein, J. pr. [2], *81*, 89 (1910); Ch. Z. *34*, R. 89 (1910).
[4]) Gust. Comppa, B. *33*, 3530 (1900).
[5]) E. Knoevenagel und S. Mottek, B. *37*, 4473 (1904).

Im übrigen sei bezüglich zahlreicher Kondensationen von Aldehyden oder Ketonen mit Carbonsäuren und ihren Derivaten bei Gegenwart von *Ammoniak* oder *organischer Basen* namentlich auf die Arbeiten von Knoevenagel verwiesen[1]).

Ferner finden sich eine große Anzahl der hierher gehörenden Kondensationen in diesem Handbuch in dem Abschnitt: „Carboxylgruppe" (Bd. 3) beschrieben.

8. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und aromatischen Aminen.

Aldehyde kondensieren sich mit aromatischen Aminen in ganz analoger Weise wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (siehe oben, S. 678 ff.) *und mit Phenolen* (siehe oben, S. 683 ff.) trimolekular nach Schema C (S. 668) zu Leukobasen der Triphenyl-methanreihe[2]).

Als Kondensationsmittel für diese wissenschaftlich und technisch wichtige Reaktion werden hauptsächlich *Chlorzink*[2]) oder *Salzsäure*[3]) verwendet, seltener *Schwefelsäure*[4]) *Alkalibisulfate*[5]), *entwässerte Oxalsäure*[6]), *Phosphoroxychlorid*[7]) u. a.

Primäre Amine müssen in Form ihrer Salze, am besten ihrer Sulfate, angewendet werden, da andernfalls eine Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt:

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$$ (Benzyliden-anilin)

oder:

$$CH_3 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + CH_3 \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$ (Äthylidendiphenyldiamin)

Die Wasserstoffatome, die in p-Stellung zur Aminogruppe stehen, treten mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion; ist die p-Stellung besetzt, so reagiert der am o-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff.

So bildet sich aus Benzaldehyd und Dimethylanilin Tetramethyldiamino-triphenylmethan (= Leuko-malachitgrün):

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Darstellung der Leukobase des Bittermandelölgrüns (Malachitgrüns)[8]). — 20 g Benzaldehyd, 50 g Dimethylanilin und 40 g festes *Chlorzink* werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis der Geruch des Aldehyds nur noch schwach ist. Nach beendigter Reaktion wird das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen und die Chlorzinklösung von der zurückbleibenden, in der Kälte erstarrenden Leukobase abgegossen, die dann aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute: 90% der Theorie.

---

[1]) Eine Literaturzusammenstellung darüber findet sich bei E. Knoevenagel, B. *37*, 4461 (1904). [2]) Vgl. namentlich: O. Fischer, A. *206*, 83—158 (1880).

[3]) Verfahren nach G. Mazzara, G. *15*, 44; B. *18*, R. 334 (1885).

[4]) Verfahren nach O. Tschacher, B. *19*, 2463 (1886); *21*, 188 (1888). — Vgl. auch: F. Stolz, B. *20*, R. 615 (1887).

[5]) D. R. P. 23775 der Akt.-Ges. f. Anilinfabrik. in Berlin; B. *16*, 2541 (1883). — Vgl. auch O. Wallach und M. Wüsten, B. *16*, 149 (1883).

[6]) R. Anschütz, B. *17*, 1078 (1884); A. Kaeswurm, B. *19*, 744 (1886).

[7]) M. Nencki, M. *9*, 1148 (1888).

[8]) O. Fischer, A. *206*, 122 (1880); vgl. E. Fischer, Darst. org. Präp. 1905, S. 71.

Die **Darstellung von p-Diamino-triphenylmethan** aus Benzaldehyd, Anilin und Chlorzink verläuft analog; nur wendet man das Amin in Form seines schwefelsauren Salzes an[1]), wobei die Schwefelsäure als Kondensator wirkt (S. 582/583).

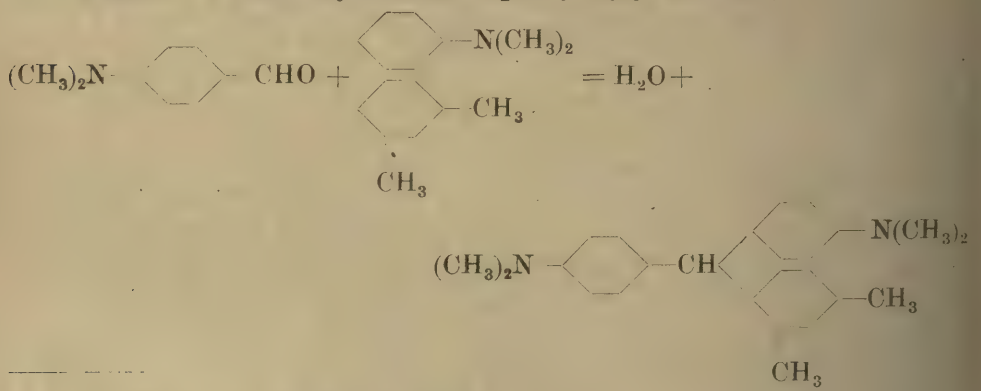
Diese Reaktion verläuft mit substituierten Aldehyden, z. B. mit Nitro-, Oxy- und Halogen-benzaldehyden, häufig noch leichter[2]).

So läßt sich z. B. Benzaldehyd mit p-Toluidin in Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* bei gewöhnlicher Temperatur nicht kondensieren, dagegen wirken unter diesen Bedingungen p- und ebenso m-Nitro-benzaldehyd auf p-Toluidin unschwer ein[3]).

Darstellung von p-Nitro-phenyl-di-p-amino-tolylmethan[4]). — Man mischt 14 Teile p-Toluidin und 16 Teile *konz. Salzsäure* mit soviel *Alkohol*, daß sich beim Erwärmen alles löst, und erhitzt ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Die beim Erkalten erstarrende Masse zieht man warm mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Lauge und befreit vom überschüssigem Toluidin mit Wasserdampf. Das zurückbleibende harzartige Produkt wird aus Benzol umkrystallisiert.

An Stelle von p-Toluidin lassen sich auch andere Basen der Parareihe anwenden, z. B. p-Amino-isobutyl-benzol. Statt mit *Salzsäure* gehen die Kondensationen häufig mit *konz. Schwefelsäure*[5]) glatter und weniger mit unerfreulichen Nebenreaktionen vor sich[6]).

Man kann substituierte aromatische Aldehyde auch gleichzeitig mit zwei verschiedenen Gegenkomponenten, z. B. einem Amin und einem Kohlenwasserstoff, kondensieren, um so zu sonst schwer darstellbaren Triphenyl-methanverbindungen zu gelangen. Erhitzt man z. B. p-Dimethylamino-benzaldehyd (1 Mol.) in Anwesenheit von *70%iger Schwefelsäure* mit Dimethyl-anilin (etwas mehr als 1 Mol.) und überschüssigem m-Xylol 24 Stunden unter Rühren auf dem Wasserbade, so erhält man in quantitativer Ausbeute Tetramethyl-diamino-diphenyl-xylyl-methan[7]):



[1]) O. Fischer, B. *15*, 676 (1882).

[2]) Siehe z. B.: O. Fischer und C. Schmidt, B. *17*, 1889 (1884). — A. Kaeswurm, B. *19*, 742 (1886). — J. R. Geigy, D. R. P. 169929; Frdl. *8*, 195. — Vgl. auch die darüber zusammengestellte Patentliteratur: H. Winther, II, S. 92ff.

[3]) Aug. Bischler, B. *20*, 3304 (1887); *21*, 3207 (1888). — Vgl.: M. Rogow, B. *35*, 1961 (1902).

[4]) Aug. Bischler, B. *20*, 3302 (1887); Verfahren nach G. Mazzara, B. *18*, R. 334 (1885).

[5]) Verfahren nach O. Tschacher, B. *19*, 2463 (1886); *21*, 188 (1888).

[6]) Aug. Bischler, B. *21*, 3207 (1888).

[7]) A. Conzetti, Ch. Z. *34*, 1099 (1910). — Vgl.: J. R. Geigy, D. R. P. 169929; Frdl. *8*, 195 u. Ch. Z. *30*, 406 (1906).

Ferner lassen sich Aldehydo-o-oxycarbonsäuren mit aromatischen Aminen zu beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren[1]).

o-Aldehydo-salicylsäure liefert z. B. mit Dimethyl-anilin bei eintägigem Erhitzen auf 90° in Gegenwart von *konz. Schwefelsäure* Tetramethyl-diamino-triphenylmethan-oxycarbonsäure:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH-C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\,[1]\\COOH\,[2]\end{matrix}$$

Im Gegensatz zum Dimethyl- und Diäthyl-anilin kondensieren sich die Dialkylderivate des o-Toluidins nicht unter den üblichen Bedingungen mit Aldehyden; dagegen liefern die Monoalkyl-o-toluidine mit derselben Leichtigkeit Körper der Triphenyl-methanreihe wie das Dimethyl-anilin. Dichlorbenzaldehyd kondensiert sich z. B. mit Monomethyl-o-toluidin bei Gegenwart von *Alkohol* und *konz. Schwefelsäure* (oder *Salzsäure* oder *Chlorzink*) leicht zu Dimethyldiamino-o-ditolyl-dichlorphenylmethan[2]):

$$Cl_2\cdot C_6H_3\cdot CHO + 2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\cdot CH_3\,[1]\\CH_3\,[2]\end{matrix} = Cl_2\cdot C_6H_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3\\C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Phenyl-dihydro-isoindol läßt sich mit Aldehyden ebenso kondensieren wie Dimethyl-anilin, als dessen Derivat es angesehen werden kann; es liefert z. B. mit 40%iger Formaldehydlösung bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° Bis-xylylenamino-diphenyl-methan[3]):

$$CH_2O + 2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_5$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4-CH_2-C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + H_2O.$$

b) Die bisher besprochenen Kondensationen zwischen Aldehyden (1 Mol.) und Aminen (2 Mol.) zu Leukokörpern der Di- bzw. Triphenyl-methanreihe verlaufen wahrscheinlich durchgängig in zwei Phasen: zunächst addieren sich die Reaktionskomponenten im äquimolekularen Verhältnis aldolartig unter Benzhydrolbildung (I), sodann kondensiert sich das Benzhydrol unter Wasseraustritt mit einem zweiten Molekül Amin (II); z. B.:

I. $C_6H_5\cdot CHO + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5\cdot CHOH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$;

II. $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2$

$$= C_6H_5\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Die zweite Phase der Reaktion vollzieht sich um so schwerer, je stärker sauer die Reaktionsflüssigkeit ist; von 70%*iger Schwefelsäure* an hört die zweite Reaktion ganz auf, und es bilden sich bis zu einem gewissen Gleich-

[1]) Chem. Fbk. a. Akt. (vorm. E. Schering), D. R. P. 80950; H. Winther, II. S. 98 u. Frdl. *4*, 195.

[2]) Gesellsch. f. chem. Industrie, D. R. P. 71370; Frdl. *3*, 106.

[3]) M. Scholtz und R. Wolfrum, B. *43*, 2305 (1910).

gewicht ausschließlich die Hydrole [1]). Je nachdem man die Reaktion leiten will, wendet man daher entweder *konz. Säuren* an, indem man außerdem noch wasserentziehende Mittel, wie z. B. *Chlorzink*, hinzusetzt, oder man arbeitet in Gegenwart *verdünnterer Salz- oder Schwefelsäure* (1 Teil Aldehyd + 20 Teile *Salzsäure* [21° B.] oder 20 Teile *Schwefelsäure* [66° B.], verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser). Glatt verläuft die Hydrolbildung allerdings nur bei substituierten Aldehyden, z. B. beim p-Nitro-benzaldehyd [2]).

Darstellung von p-Nitro-dimethylamino-benzhydrol. — Man erhitzt ein Gemisch von 15,1 kg p-Nitro-benzaldehyd und 12,1 kg Dimethyl-anilin mit 300 kg. *Salzsäure* (21° B.) 40 Stunden auf 100°, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert nach dem Erkalten, neutralisiert die Lösung und filtriert das sich ausscheidende Benzhydrol ab.

Die so erhaltenen Hydrole lassen sich dann mit primären, sekundären und tertiären Basen zu Derivaten des Triphenyl-methans kondensieren.

Solche Additionsprodukte zwischen Aldehyden und Aminen sind in großer Zahl bekannt. Aus Chloral und Dimethyl-anilin bildet sich z. B. in Gegenwart von *Chlorzink* p-Dimethylamino-phenyl-trichlor-äthylalkohol (I), wenn man 40° nicht überschreitet; arbeitet man ceteris paribus bei Wasserbadtemperatur, so erhält man dagegen Dekamethyl-pentamino-pentaphenyl-äthan (II) [3]):

I. $CCl_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$;

II. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C - CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$.

Da die Additionsprodukte zwischen Aldehyden und Aminen, besonders die Benzhydrole, in der Farbstoffchemie eine wichtige Rolle spielen, ist eine umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand vorhanden [4]), worauf hier nur verwiesen werden kann.

c) In ähnlicher Weise wie Aldehyde kondensieren sich auch substituierte Benzophenone mit tertiären Basen unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten [5]); z. B. bildet sich aus Tetramethyl-diamino-benzophenon und Dimethylanilin Hexamethyl-rosanilin:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + HCl = \begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N : C_6H_4 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad Cl\end{matrix}\!\!>\!C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H$$

9. Wasserabspaltung zwischen o-Amino-benzaldehyd und Aldehyden, Ketonen usw.

(*Synthese von Chinolinderivaten nach Friedländer.*)

o-Amino-benzaldehyd [6]) *kondensiert sich mit Aldehyden, Ketonen und ähnlichen Verbindungen zu Chinolinabkömmlingen* nach folgendem Schema [7]):

---

[1]) Vgl.: A. Conzetti, Ch. Z. *34*, 1099 (1910).

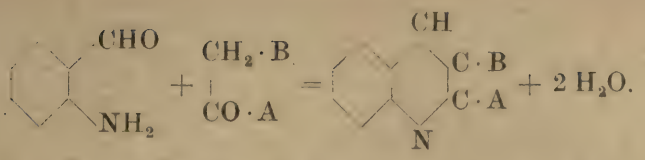
[2]) Kalle & Co., D. R. P. 45806; Frdl. *2*, 26.

[3]) P. Boeßneck, B. *18*, 1516 (1885); *19*, 367 (1886). — O. Knöfler und P. Boeßneck, B. *20*, 3193 (1887).

[4]) Man vgl. z. B.: D. R. P. 45806, 73147 usw.; H. Winther, II, S. 22 u. 58.

[5]) Man vgl. darüber: R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe 1906, S. 138 usw.

[6]) P. Friedländer, B. *15*, 2572 (1882); P. Friedländer und C. F. Göhring, B. *17*, 456 (1884). [7]) P. Friedländer und C. F. Göhring, B. *16*, 1833 (1883).



A und B kann Wasserstoff, Kohlenwasserstoffrest oder Carboxyl sein; die Synthese zeichnet sich mithin durch einen recht großen Anwendungskreis aus. Auch bei dieser Reaktion läßt sich vermuten, daß zunächst eine Aldolkondensation, also ein Additionsprozeß, der Wasserabspaltung vorangeht.

Als Kondensationsmittel dient *verdünnte Natronlauge.*

Chinolinsynthese[1]. — Versetzt man eine verdünnte wäßrige Lösung von o-Aminobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen *Natronlauge*, erwärmt kurze Zeit auf 40—50° und verjagt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Acetaldehyd, so erhält man beim Übersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch nach Chinolin.

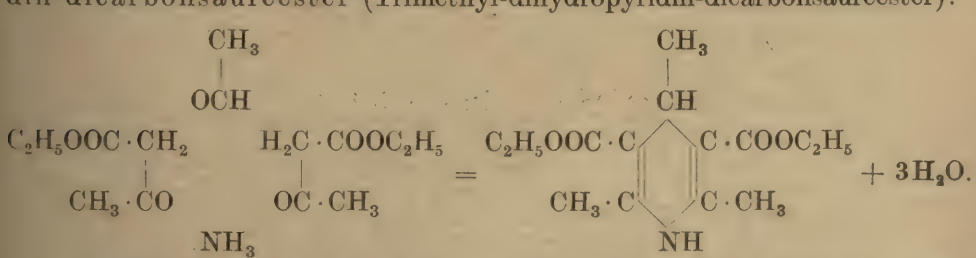
Bei Anwendung von Aldehyden der Form $-CH_2-CHO$ gelangt man zu β-Substitutionsprodukten, bei Anwendung von Ketonen der Form CH_3-CO-C zu α-Substitutionsprodukten des Chinolins; so vereinigen sich wässerige Lösungen von o-Amino-benzaldehyd und reinem Aceton auf Zusatz von wenig *Natronlauge* bereits in der Kälte zu α-Methylchinolin (Chinaldin).

10, Wasserabspaltung zwischen Acetessigester und Aldehydammoniaken.

(*Hantzschsche Pyridinsynthese.*)

Verbindungen, die zwei CO-Gruppen in β-Stellung zueinander enthalten, also β-Diketone oder β-Ketosäureester, kondensieren sich mit Aldehyden und Ammoniak zu einem Dihydro-pyridinderivat, das dann durch gelinde Oxydation leicht in das entsprechende Pyridinderivat übergeht.

Z. B. liefert Acetessigester und Acetaldehyd-ammoniak Dihydrokollidin-dicarbonsäureester (Trimethyl-dihydropyridin-dicarbonsäureester):



Darstellung von Kollidin (1,3,5-Trimethyl-pyridin)[2]. — 13 g frisch dargestelltes Aldehydammoniak werden in einem Becherglase mit 50 g Acetessigester übergossen; man erwärmt bis zum gelinden Sieden und fügt nach etwa 5 Minuten, wenn die Reaktion beendet ist, zu der noch heißen Flüssigkeit etwa das gleiche Volumen *verdünnter Salzsäure*; das ausgeschiedene Öl erstarrt bald krystallinisch und wird dann abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser gewaschen, abgepreßt und aus möglichst wenig heißem Alkohol umkrystallisiert.

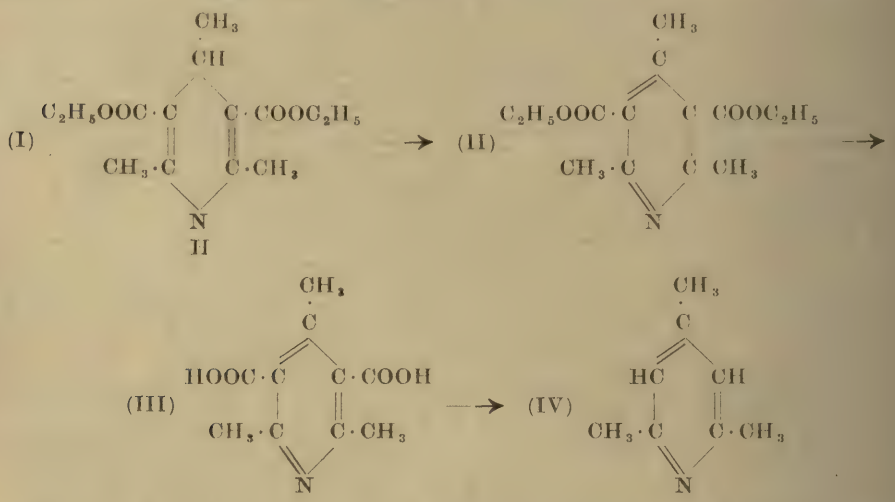
---

[1]) P. Friedländer, B. *15*, 2574 (1882); P. Friedländer und C. F. Göhring, B. *16*, 1833 (1883).

[2]) A. Hantzsch, A. *215*, 1 (1882); B. *18*, 2579 (1885); vgl. E. Fischer, Anleit. zur Darst. org. Präp. (1905), S. 61.

Um den so erhaltenen Dihydro-kolloidindicarbonsäureester (I) zum Kollidindicarbonsäureester (II) zu oxydieren, übergießt man die sorgfältig gepulverte Hydroverbindung mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in das durch Wasser gekühlte Gemisch gasförmige salpetrige Säure ein (aus $As_2O_3 + HNO_3$ [vgl. 1. Bd., 676]), bis eine klare Lösung entstanden ist und eine Probe der Flüssigkeit sich in verdünnter Salzsäure völlig auflöst. Dann wird der Alkohol verdampft, der ölige Rückstand mit überschüssiger verdünnter Sodalösung geschüttelt und schließlich mit Äther aufgenommen. Reinigung des Ätherrückstandes durch Destillation. Siedepunkt 305°.

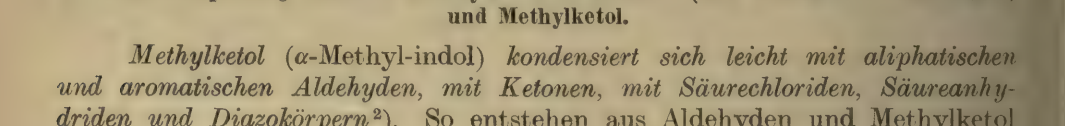
Der so erhaltene Kollidin-dicarbonsäureester wird durch alkoholische Kalilösung beim gelinden Erwärmen verseift (III), und das Kaliumsalz geht beim Erhitzen mit Ätzkalk unter CO_2-Abspaltung in Kollidin (IV) über:



Diese Synthese hat eine große allgemeine Bedeutung; sie ist mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden[1]) und andererseits mit verschiedenen β-Ketonsäuren und β-Diketonen[2]) möglich und gestattet daher die Darstellung zahlreicher Pyridinderivate. Die Ausbeute ist meistens sehr gut. Ein besonderes Kondensationsmittel anzuwenden erübrigt sich gewöhnlich („Autokondensation").

11. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden oder Ketonen (und ähnlichen Verbindungen) und Methylketol.

Methylketol (α-Methyl-indol) *kondensiert sich leicht mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden, mit Ketonen, mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Diazokörpern*[2]). So entstehen aus Aldehyden und Methylketol Diketole:



Benzyliden-dimethyl-ketol

Mit den aromatischen Aldehyden verbindet sich das Methylketol beim bloßen Erwärmen auf 100°; bei den fetten Aldehyden wird die Reaktion durch eine kleine Menge *Chlorzink* eingeleitet.

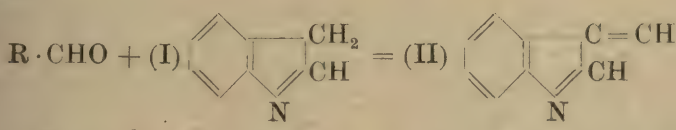
[1]) Lachowicz, M. *18*, 343 (1896). [2]) C. Beyer, B. *24*, 1662 (1891).

Darstellung von Benzyliden-dimethylketol[1]. – Ein Gemisch von 1 Teil Benzaldehyd und 2 Teilen Methylketol wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach 30—40 Minuten ausgeschiedene Krystallmasse wird mit wenig Alkohol ausgekocht und der farblose Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Ebenso reagieren Skatol (Pr.-3-Methylindol) $C_8H_6N(CH_3)$ mit Benzaldehyd[2]) und andrerseits Brenztraubensäure, Säurechloride und -anhydride usw.[3]) mit Methylketol.

Alle diese Kondensationsprodukte gehen durch Oxydation in rote Farbstoffe über: die Rosindole, deren Leukoverbindungen sie vorstellen[4]).

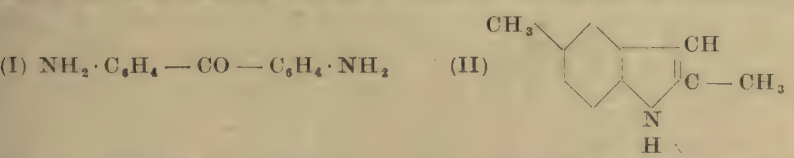
Aber auch im molekularen Verhältnis 1 : 1 vermögen sich Aldehyde usw. mit Methylketol unter Austritt von Wasser zu kondensieren, nämlich dann, wenn man in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff[5]) *arbeitet*:



Diese Bildung des „Monoketols" (II) erklärt sich so, daß das Methylketol nicht in der Iminform, sondern als Indolenin (I) reagiert. Auch die Monoketole sind technisch wichtig, weil sie bei der Oxydation blaue Farbstoffe liefern.

Wie Aldehyde lassen sich auch aromatische Ketone (z. B. Benzophenon) *und die entsprechenden Hydrole* (z. B. Benzhydrol) *mit Indolen leicht zu Farbstoffen bezw. deren Leukoverbindungen kondensieren.* Eine große Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld[6]) liegen über diesen Gegenstand vor.

Beispiel. 2,1 kg p-Diamino-benzophenon (I) und 1,5 kg B_3-Pr_2-Dimethyl-indol (II)



werden in 20 kg Alkohol in der Wärme gelöst, 5 g *konzentrierte Salzsäure* zugesetzt und auf dem Wasserbade ca. 3 Stunden bis nahe zum Sieden erwärmt. Der Alkohol wird dann zur Hälfte abdestilliert und die Flüssigkeit in mit Eis und Kochsalz versetztes Wasser eingerührt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 40—50° getrocknet[7]).

Auch Indolsulfosäuren vermögen sich mit Ketonen vom Typus des p-Diamino-benzophenons, bezw. mit den zugehörigen Thioketonen und Auraminen, in glatter Weise zu Farbstoffen zu kondensieren[8]).

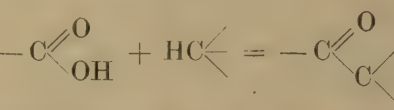
---

[1]) E. Fischer, B. *19*, 2988 (1886); A. *242*, 372 (1887).
[2]) M. Wenzing, A. *239*, 241 (1887).
[3]) Vgl. namentlich R. v. Walter und J. Clemen, J. pr. [2] *61*, 249 (1900).
[4]) E. Fischer und P. Wagner, B. *20*, 815 (1887).
[5]) M. Freund und G. Lebach, B. *38*, 2640 (1905); vgl. auch B. *36*, 308 (1903). — M. Freund, B. *37*, 322 (1904); C. Renz und K. Loew, B. *36*, 4326 (1903).
[6]) D. R. P. 121837, 127245, 128660 usw.; vgl. P. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrik. *6*, 235 (1904).
[7]) D. R. P. 127245 (Beispiel 1).
[8]) D. R. P. 137117 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.; vgl. C. *1903*. I, 109.

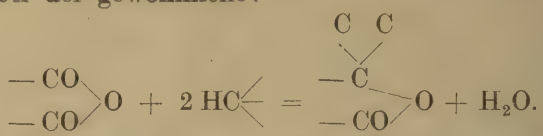
Auf die ähnlichen Kondensationen von Pyrrolen und Pyrrolcarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden kann hier nur verwiesen werden[1]).

III. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren (oder deren Anhydriden) und anderen Verbindungen.

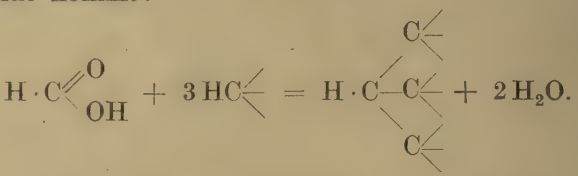
Die hier zu behandelnden Kondensationen organischer Carbonsäuren erfolgen fast stets dimolekular im Sinne des Schemas A (S. 668) in der Weise, daß die Hydroxylgruppe zusammen mit einem Wasserstoffatom der Gegenkomponente als Wasser austritt:



Seltener reagieren Carbonsäuren trimolekular nach Schema C, indem der Carbonylsauerstoff zusammen mit je einem Wasserstoffatom zweier Moleküle der Gegenkomponente als Wasser austritt. Dieser Fall ist nur bei Säureanhydriden der gewöhnliche:



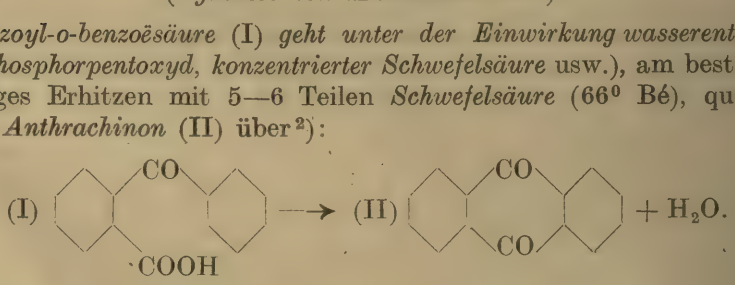
Geht man von der Ameisensäure aus, so reagiert, entsprechend deren Doppelnatur als Aldehyd und Carbonsäure, sowohl die OH-gruppe nach Schema A, als auch die CO-gruppe nach Schema C, so daß unter Bildung von Triphenyl-methankörpern eine dreimalige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Neuverkettung zustande kommt:



1. Intramolekulare Wasserabspaltung bei aromatischen Säuren.

(*Synthese von Anthrachinonen.*)

Benzoyl-o-benzoësäure (I) *geht unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel* (*Phosphorpentoxyd, konzentrierter Schwefelsäure* usw.), am besten durch einstündiges Erhitzen mit 5—6 Teilen *Schwefelsäure* (66° Bé), quantitativ in reines *Anthrachinon* (II) über[2]):

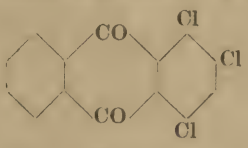


[1]) Vgl. z. B. F. Feist, B. *35*, 1647 (1902).

[2]) A. Behr und W. A. van Dorp, B. *7*, 16 u. 578 (1874). — C. Liebermann, B. *7*, 805 (1874). — H. v. Pechmann, B. *13*, 1612 (1880). — Siehe auch namentlich: G. Heller, Z. ang. *19*, 669 (1906). Hier befindet sich eine Literaturzusammenstellung und nähere Angaben über die Darstellung der Benzoyl-benzoësäure.

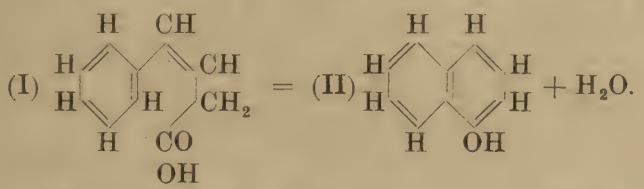
Da die gleiche Reaktion bei vielen Substitutionsprodukten[1]) und Homologen[2]) der Benzoyl-o-benzoësäure ebenfalls eintritt, ist die Synthese ziemlich allgemein anwendbar.

Darstellung von 1,2,4-Trichlor-anthrachinon aus Trichlorbenzoylbenzoesäure[3]):



1 g Trichlorbenzoyl-o-benzoësäure wird mit 5,6 ccm *konzentrierter Schwefelsäure* 5 Minuten auf 200° erwärmt; das neben etwas Sulfonsäure gebildete Trichlor-anthrachinon wird mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht und durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder Alkohol gereinigt. Ausbeute 75%.

γ-Phenyl-isocrotonsäure (β-Benzal-propionsäure) (I) erfährt bei der Destillation ebenfalls eine intramolekulare Wasserabspaltung und geht dabei in α-Naphtol (II) über[4]):



Auf ähnliche Weise lassen sich substituierte α-Naphtole synthetisch darstellen.

Kondensationsmittel brauchen bei dieser Reaktion nicht angewendet zu werden; es genügt, die Phenyl-isocrotonsäure bez. deren Derivate rasch zu destillieren („Autokondensation").

Aus dem mit verdünnter Natronlauge versetzten Destillat werden zunächst die Nebenprodukte der Reaktion ausgeäthert, dann durch Einleiten von Kohlendioxyd das Naphtol gefällt.

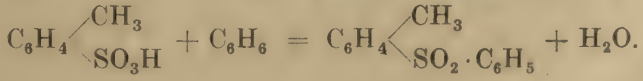
2. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffen.

Organische Säuren lassen sich durch Erhitzen mit *Phosphor-pentoxyd* mit Kohlenwasserstoffen zu Ketonen kondensieren[5]), z. B.:

$$C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O,$$

aber die Reaktion verläuft nur sehr träge und unvollkommen und hat wegen der glatt verlaufenden Friedel-Craftsschen Ketonsynthese (vgl. S. 645 ff.) keine praktische Bedeutung mehr.

Erwähnt sei, daß Sulfosäuren analog reagieren[6]); z. B.:



[1]) G. Heller, B. *28*, 312 (1895).
[2]) L. Gresly, A. *234*, 239 (1886).
[3]) C. Graebe und S. Rostowzew, B. *34*, 2113 (1901).
[4]) R. Fittig und H. Erdmann, A. *227*, 242 (1885).
[5]) M. Kollarits und V. Merz, B. *5*, 447 (1872); B. *6*, 536 (1873).
[6]) A. Michael und A. Adair, B. *11*, 116 (1878).

3. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Phenolen.

„Die Kondensation einbasischer Säuren mit Phenolen verläuft je nach den Versuchsbedingungen außerordentlich verschieden. Wenn man von einzelnen besonderen Fällen absieht, daß z. B. die Salicylsäure unter Umständen mit Phenolen zu Xanthonen zusammentritt, daß die Zimtsäure das Resorcin in die doppelte Bindung aufnimmt und daß bei der Einwirkung von Äpfelsäure auf Phenole Cumarine entstehen, so geht die Kondensation der Carbonsäuren mit Phenolen nach einer der folgenden Gleichungen vor sich“ [1]):

1. $CH_3 \cdot COOH + C_6H_4(OH)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2 + H_2O;$

2. $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO \cdot O \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2O;$

3. $C_6H_5 \cdot COOH + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} OH \\ O \end{cases} \end{cases} + 2\,H_2O$

Im ersten Fall resultieren also (nach Schema A) Oxyketone, im zweiten Ester („Kondensation im weiteren Sinne“), im dritten (nach Schema C) Triphenylmethanderivate von ausgesprochenem Farbstoffcharakter.

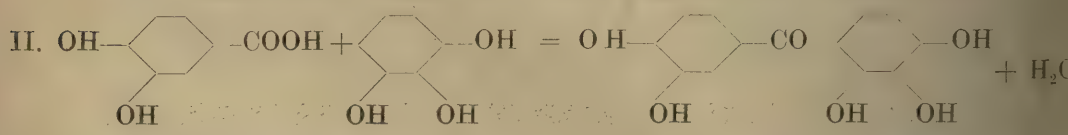
Die Kondensation organischer Säuren mit Phenolen im Sinne der ersten Gleichung tritt erheblich leichter ein, als die entsprechende Reaktion mit Kohlenwasserstoffen (vgl. den vorhergehenden Abschnitt).

So entsteht z. B. aus Essigsäure und Resorcin bei Gegenwart von *Chlorzink* leicht Dioxy-acetophenon [2]):

$$CH_3 \cdot COOH + C_6H_4(OH)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2 + H_2O.$$

In analoger Weise erhält man nach Schema A aus Salicylsäure und Phenol Dioxy-benzophenon (Salicyl-phenol) (I) [3]), aus Protocatechusäure und Pyrogallol Pentaoxy-benzophenon (II) [4]):

I. $OH \cdot C_6H_4 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot OH = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O;$

II. 

Bei der ersteren Reaktion erhält man bei Zusatz von *Zinntetrachlorid* eine bessere Ausbeute als mit *Zinkchlorid*.

Darstellung von Salicyl-phenol [3]). — Man erhitzt je 50 g Phenol und Salicylsäure mit 40 g *Zinntetrachlorid* 14 Stunden auf 115—120°, dann noch einige Stunden auf 125°, befreit die Schmelze mit Wasserdampf von Phenol, kocht sie mit einem großen

---

[1]) G. Cohn, J. pr. [2], *48*, 384 (1893).

[2]) M. Nencki und N. Sieber, B. *14*, 677 u. 1566 (1881); J. pr. [2] *23*, 147 u. 537 (1881).

[3]) A. Michael, Am. *5*, 81; B. *16*, 2298 (1883).

[4]) E. Nölting und A. Meyer, B. *30*, 2591 (1897).

Überschuß von Sodalösung aus und fällt das zinnfreie Filtrat mit Kohlendioxyd. Die Fällung wird in Natronlauge gelöst und wiederum mit Kohlendioxyd gefällt, und diese Behandlung solange fortgesetzt, bis lange weiße Nadeln auszufallen beginnen, die dann endgültig abfiltriert werden.

Oxyketone, welche mindestens zwei benachbarte Hydroxyle im aromatischen Kern enthalten, haben technische Bedeutung, weil sie sich gebeizten Stoffen gegenüber wie Farbstoffe verhalten [1]).

Besonderes Interesse hat die Bildung von Trioxy-triphenylmethan aus Ameisensäure und Phenol bei Gegenwart von *Zinkchlorid*:

$$H \cdot COOH + 3\,C_6H_5 \cdot OH = HC:(C_6H_4 \cdot OH)_3 + 2\,H_2O.$$

Als Zwischenprodukt muß man einen Oxyaldehyd annehmen, der sich mit weiteren Molekülen Phenol unter Wasseraustritt (vgl. oben S. 709) kondensiert. Das Trioxy-triphenylmethan oxydiert sich beim Prozeß freiwillig zum Aurin (Pararosolsäure)[2]): $(C_6H_4 \cdot OH)_2 : C : C_6H_4 : O$.

Darstellung von Aurin[3]). — 10 g Ameisensäure, 30 g Phenol und 40 g *Chlorzink* werden am Rückflußkühler 3 Stunden auf eine 120° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Die Schmelze wird sodann in Wasser gegossen und durch Wasserdampfdestillation vom Phenol befreit. Der als festes grünes, metallisch glänzendes Harz hinterbleibende Farbstoff wird in Natronlauge gelöst und in die Lösung so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist; dann wird filtriert, das Filtrat gelinde erwärmt und der Farbstoff mit Salzsäure in roten Flocken ausgeschieden. Die abfiltrierte und ausgewaschene Verbindung kann nochmals in Natriumbisulfit gelöst und wie oben behandelt werden.

Diese Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig.

Über die Pechmannsche Cumarinsynthese siehe die Literatur.

4. Wasserabspaltung zwischen Carbonsäuren und Aminen.

Analog den Phenolen kondensieren sich auch tertiäre aromatische Amine unter Wasserabspaltung mit Säuren, und zwar entstehen dabei Aminoketone. Z. B. bildet sich beim Erhitzen von Benzoësäure, Dimethylanilin und *Phosphorpentoxyd* nach Schema A p-Dimethylamino-benzophenon[4]):

$$C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Während jedoch diese Reaktion infolge schlechter Ausbeute keine praktische Bedeutung besitzt, lassen sich o-Toluylsäure (o-Methyl-benzoësäure) und ihre Homologen ganz glatt mit tertiären aromatischen Aminen zu Triphenylmethanfarbstoffen (Malachitgrünreihe) kondensieren[5]). Ein Gemisch von *Phosphor-oxychlorid* und *Chlorzink* dient als Kondensationsmittel.

Darstellung von Tetramethyldiamino-diphenylcarbinol. — 11 Teile o-Toluylsäure werden mit 18 Teilen *Phosphoroxychlorid* angerührt, mit 70 Teilen Dimethylanilin versetzt und nach dem Abkühlen 20 Teile trockenes *Chlorzink* langsam hinzugegeben. Man rührt, bis die Temperatur nicht mehr von selbst steigt, und erhitzt dann 2 Stunden

---

[1]) Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 49149. 50450, 50451; B. *23*, 43 u. 188 (1890). — Vgl.: A. Goldzweig und A. Kaiser, J. pr. [2], *43*, 86 (1891). — H. Frey und M. Horowitz, J. pr. [2], *43*, 113 (1891). — P. Crépieux, Bl. [3], *6*, 151; B. *24*, 770 (1891).

[2]) M. Nencki und W. Schmid, J. pr. [2] *23*, 549 (1881).

[3]) M. Nencki, J. pr. [2] *25*, 273 (1882).

[4]) O. Fischer, A. *206*, 88 (1880).

[5]) D. R. P. 101426 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld; vgl. H. Winther, II, S. 112 u. Ch.-Z. *1900*, 904.

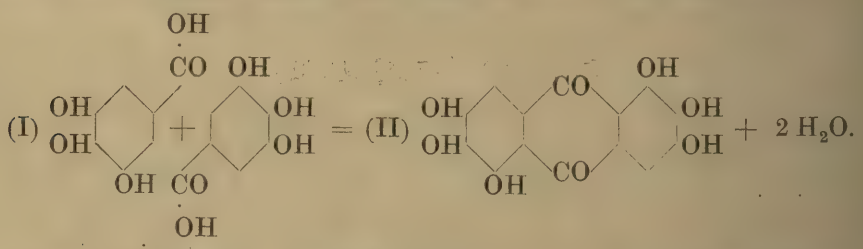
auf dem Wasserbade. Hierauf nimmt man mit kochendem Wasser auf, bindet die freie Salzsäure durch Soda und destilliert das Dimethylanilin ab. Aus dem Rückstand zieht man den Farbstoff durch heißes Wasser aus und fällt ihn aus der etwas mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Kochsalz in Form gelber Krystallnadeln. — Der nach Schema C verlaufende Prozeß wird durch folgende Gleichung illustriert:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C(OH)\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases} + H_2O.$$

5. Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen von Oxybenzoësäuren.

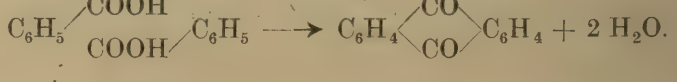
(*Synthese von Oxy-anthrachinonen.*)

Oxy-benzoësäuren, die eine Hydroxylgruppe in Metastellung zum Carboxyl enthalten, kondensieren sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100—180° unter Wasserabspaltung zu Oxyanthrachinonen. Der Vorgang, der zu den am längsten bekannten Synthesen gehört, verläuft z. B. zwischen zwei Molekülen Gallussäure (Trioxy-benzoësäure) (I) in folgender Weise, indem Rufigallol (s-Hexaoxy-anthrachinon) (II) entsteht[1]):



Auch Benzoësäure selbst kondensiert sich mit Oxybenzoësäuren in derselben Weise; so erhält man z. B. Anthragallol (1,2,3-Trioxy-anthrachinon) durch achtstündiges Erwärmen von 1 Teil Gallussäure, 2 Teilen Benzoësäure und 20 Teilen *konzentrierter Schwefelsäure* auf 70° und zuletzt auf 125°[2]).

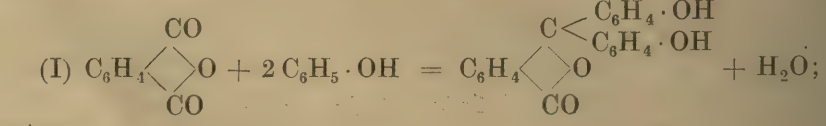
Destilliert man Benzoësäure mit *Phosphorpentoxyd*, so bildet sich dagegen Anthrachinon nur in geringer Menge[3]):



6. Wasserabspaltung zwischen Phtalsäure-anhydrid und Phenolen usw.

(*Synthese von Phtaleïnen und Oxy-anthrachinonen.*)

Phtalsäure-anhydrid kondensiert sich mit Phenolen auf zwei verschiedene Arten:



[1]) Robiquet, A. *19*, 204 (1836); H. Schiff, A. *163*, 218 (1872); Löwe, Z. *1870*, 128.

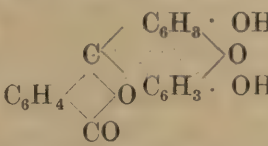
[2]) C. Seuberlich, B. *10*, 39 (1877).

[3]) A. Behr und W. A. van Dorp, B. *7*, 579 (1874).

$$\text{(II)}\quad C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}O + C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_3\cdot OH + H_2O.$$

Der Prozeß I findet beim Erhitzen der reagierenden Stoffe ohne Kondensationsmittel oder bei niedriger Temperatur statt und führt zu Phenolphtaleinen (Derivaten der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure); die Reaktion II dagegen tritt ein beim Erhitzen des Ausgangsmaterials mit *Schwefelsäure* auf Temperaturen über 140°.

Die Phtaleïnbildung wird oft durch gelinde Einwirkung wasserentziehender Kondensationsmittel, wie *wasserfreie Oxalsäure, Zinntetrachlorid, konzentrierte Schwefelsäure*, begünstigt. Die aus mehrwertigen Phenolen entstandenen Phtaleïne bilden gewöhnlich innere Anhydride, z. B.:



= Resorcin-phtaleïn.

Wie Phtalsäure-anhydrid reagieren auch viele seiner Substitutionsprodukte, ferner die Anhydride mancher zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure-anhydrid, Maleïnsäure-anhydrid usw. An Stelle von ein- und mehrwertigen Phenolen lassen sich auch m-Amino-phenole und tertiäre aromatische Amine anwenden.

Bei Amino-phenolen ist zum Schutze der Aminogruppe *Schwefelsäure* im großen Überschuß anzuwenden; ist dagegen der Wasserstoff der Aminogruppe durch Alkylgruppen substituiert, so genügt einfaches Zusammenschmelzen der Reaktionskomponenten[1]).

Darstellung von Phenol-phtaleïn[2]). — Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäure-anhydrid in 200 g reiner *konzentrierter Schwefelsäure* setzt man 500 g geschmolzenes Phenol und erwärmt 10—12 Stunden hindurch auf 115—120°. Die noch heiße Schmelze wird dann in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist; der Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure gefällt, einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Phtaleïn setzt sich ab und wird abgesaugt. Ausbeute 75%.

Darstellung von Fluoresceïn[3]). — 10 g gepulvertes Phtalsäure-anhydrid und 14 g käufliches Resorcin werden im Ölbade auf 195—200° erhitzt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln und die Masse fest geworden ist. Die Schmelze wird zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, filtriert, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Versetzt man nun die abgehobene ätherische Lösung mit Alkohol, so scheidet sich beim Abdampfen des Äthers das Fluoresceïn in roten krystallinischen Krusten ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

α- und β-Oxy-anthrachinon entstehen durch Erhitzen von Phtalsäure-anhydrid und Phenol mit *konzentrierter Schwefelsäure* auf 200°[4]).

---

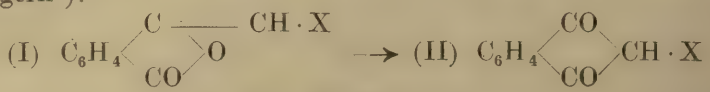
[1]) Siehe im übrigen: Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 44002; Frdl. 2, 68. — Vgl. auch: R. Meyer und W. Sundmacher, B. *32*, 2122 (1899).

[2]) A. Baeyer, A. *202*, 68 (1880).

[3]) A. Baeyer, A. *183*, 3 (1876); vgl. E. Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp. 1905, S. 72.

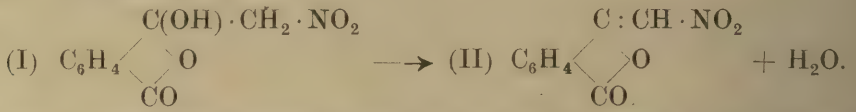
[4]) A. Baeyer und H. Caro, B. *7*, 969 (1874); B. *8*, 152 (1874).

In ähnlicher Weise wie mit Phenolen kondensiert sich Phtalsäure-anhydrid mit einer großen Anzahl anderer Verbindungen unter Wasseraustritt. Mit Säuren vereinigt es sich z. B. zu Derivaten des Phtalids von folgender Konstitution (I), die sich leicht in Abkömmlinge des α,γ-Diketo-hydrindens (II) umlagern[1]):

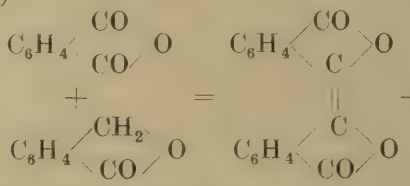


(X = COOH, C_6H_5 usw.)

Mit Nitromethan bildet es zunächst ein Additionsprodukt (I), das beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Wasser abspaltet und in Nitro-methylenphtalid (II) übergeht[2]):



Mit Phtalid kondensiert sich Phtalsäure-anhydrid unter Wasseraustritt zu Diphtalyl[3]):



Die besten Ausbeuten erhält man bei Zusatz von *geschmolzenem essigsaurem Natrium* nach folgender Vorschrift.

Darstellung von Diphtalyl[4]). — Man erhitzt 1 Teil Phtalid, 1¾—2 Teile Phtalsäure-anhydrid und ½ Teil geschmolzenes und gepulvertes *Natriumacetat* während 10 Stunden im Ölbade auf 260—265° (Therm. in der Masse selbst), zieht nach dem Erkalten mit heißem Wasser aus und behandelt den Rückstand nach dem Trocknen mit heißem Alkohol, der das Phtalid und ein Kondensations-Nebenprodukt löst. Das Diphtalyl bleibt in Form von Krystallnadeln zurück und ist fast rein. Ausbeute: 55% der Theorie.

Andere Kondensationsmittel, wie z. B. *Schwefelsäure, Zinnchlorid, Chlorzink, Salzsäuregas* usw. ergeben weniger gute Ausbeuten.

Auf zahlreiche ähnliche Kondensationsprozesse kann hier nicht näher eingegangen werden.

Kapitel 13.

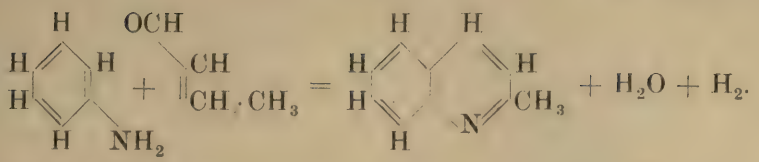
Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

1. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären aromatischen Aminen und Aldehyden.

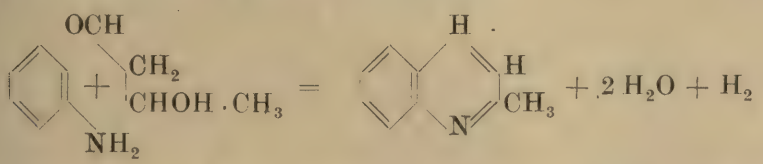
(*Chinolinsynthese von Döbner und v. Miller.*)

Ungesättigte Aldehyde kondensieren sich mit primären aromatischen Aminen zu Chinolinderivaten. So entsteht aus Anilin und Crotonaldehyd Chinaldin (α-Methylchinolin)[5]):

[1]) S. Gabriel und A. Neumann, B. *26*, 952 (1893).
[2]) S. Gabriel, B. *36*, 570 (1903). [3]) C. Graebe u. Ph. Guye, B. *17*, 2851 (1884).
[4]) C. Graebe und Ph. Guye, A. *233*, 241 (1886).
[5]) O. Doebner und W. v. Miller, B. *14*, 2812 (1881); B. *15*, 3075 (1882); B. *16*, 1664 u. 2465 (1883).



Diese Synthese ist allgemeiner Anwendung fähig. Alle gesättigten Aldehyde, die Aldole bilden oder sich zu ungesättigten Aldehyden kondensieren können, also alle Aldehyde von der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ sind für die Synthese geeignet, die z. B. zwischen Anilin und dem Aldol des Acetaldehyds folgendermaßen verläuft:



Ferner lassen sich auch Gemische zweier verschiedener Aldehyde zu der Synthese verwenden und auf der anderen Seite die meisten Substitutionsprodukte des Anilins und seiner Homologen, z. B. Amino-phenole, Amino-phenylketone, Amino-benzoësäuren usw.

Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff entweicht nicht als solcher, sondern wird entweder von Oxydationsmitteln zu Wasser gebunden, oder er wirkt auf einen Teil des Aldehyds oder auf andere Substanzen des Reaktionsgemisches reduzierend ein.

Zur praktischen Ausführung der Synthese trägt man den Aldehyd, z. B Paraldehyd, ganz allmählich und unter Kühlung in ein Gemisch des betreffenden Amins mit dem doppelten Gewicht *rauchender Salzsäure* ein und führt nach dem Aufhören der freiwilligen Reaktion den Prozeß durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Zweckmäßig setzt man zur Zerstörung des freiwerdenden Wasserstoffs ein gelindes Oxydationsmittel, z. B. *Nitrobenzol*, hinzu.

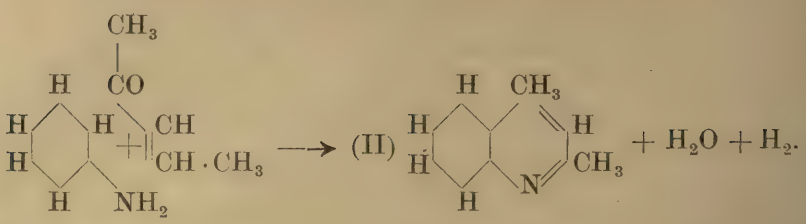
Aus Anilin, Tiglinaldehyd und rauchender Salzsäure erhält man 40% vom Gewichte des Aldehydes an α-β-Dimethyl-chinolin[1]).

Analog bildet sich aus Anilin und Zimtalddhyd α-Phenyl-chinolin[2]).

An Stelle von Aldehyden kann man auch das Gemisch eines Aldehyds und eines Ketons mit primären Aminen kondensieren. Es bildet sich auch in diesem Fall zunächst Aldol und dann ein ungesättigtes Keton, das sich mit dem Amin wie ein ungesättigter Aldehyd kondensiert. So entsteht aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Aceton zunächst Crotonsäure-methylketon (I), und dieses kondensiert sich dann mit Anilin zu α-β-Dimethyl-chinolin (II)[3]):

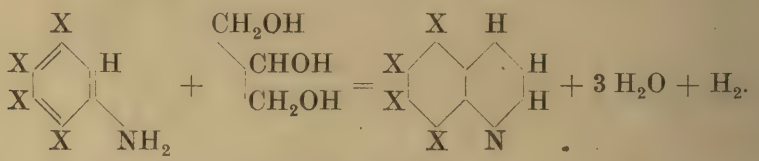
$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow$$
$$\text{(I)}\quad CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O.$$

[1]) C. Rohde, B. *20*, 1912 (1887).
[2]) O. Doebner u. W. v. Miller, B. *16*, 1665 (1883).
[3]) C. Beyer, J. pr. [2] *33*, 393 (1886).

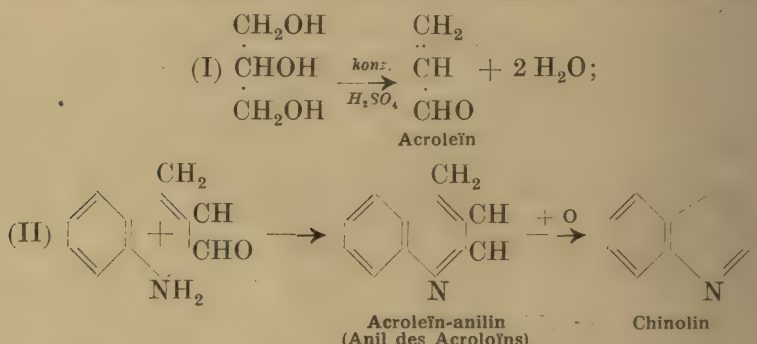


2. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären aromatischen Aminen und Glycerin. (*Skraupsche Chinolinsynthese*[1]).

Die hier in Betracht kommenden Synthesen verlaufen nach folgendem Schema:



Der Reaktionsmechanismus läßt sich folgendermaßen interpretieren:



Die Ausbeute wird durch Zusatz eines Oxydationsmittels — gewöhnlich *Nitrobenzol* oder besser *Arsensäure*[2]) — beträchtlich erhöht, indem der abgespaltene Wasserstoff fortoxydiert wird.

Die Methode ist der vielseitigsten Anwendung fähig; die Homologen des Anilins, substituierte Aniline, aromatische Diamine, die Aminoverbindundungen des Naphtalins, des Anthracens, des Fluorenons[3]), des Chinolins selbst usw. sind zu einer analogen Kondensation unter Ringschluß befähigt.

Zur **praktischen Ausführung des Verfahrens** mischt man das Amin mit dem Dreifachen der berechneten Menge Glycerin, dem dreifachen Gewicht *konzentrierter Schwefelsäure* und dem halben Gewicht *Nitrobenzol, Nitrophenol, Arsensäure* usw. und erwärmt das Gemisch in einem geräumigen Kolben vorsichtig bis zum Eintritte der gewöhnlich stürmisch verlaufenden Reaktion. Man erhält dann die Reaktionsmasse noch 2—3 Stunden im ruhigen

---

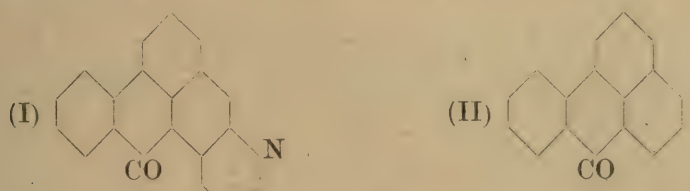
[1]) d. H. Skraup, M. *2*, 139 (1881); vgl. C. Graebe, A. *201*, 333 (1880): Darstellung von Alizarinblau.

[2]) Chr. A. Knueppel, B. *29*, 703 (1896); vgl. H. Decker, J. pr. [2] *63*, 575 (1901).

[3]) O. Diels und O. Staehlin, B. *35*, 3275 (1902).

Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und treibt das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die Chinolinbase wird schließlich durch überschüssige Natronlauge freigemacht und nach Methoden, die im einzelnen Fall verschieden sind, isoliert.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt β-Amino-anthrachinon, wenn man es der Skraupschen Chinolinsynthese unterwirft[1]). Die Reaktion bleibt nicht bei dem Pyridinring stehen, sondern ein zweites Molekül Glycerin nimmt an dem Prozeß in der Weise teil, daß eine neue Ringbildung stattfindet und Benzanthron-chinolin (I) entsteht. Zu dem Stammkörper der neuen Körperklasse, zu dem Benzanthron (II), gelangt man, wenn man Anthranol oder Anthrachinon mit Glycerin in schwefelsaurer Lösung kondensiert:



Darstellung von Chinolin[2]). — 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin, 120 g Glycerin und 100 g *konzentrierte Schwefelsäure* werden vorsichtig gemischt und am Rückflußkühler bis zur eben beginnenden Reaktion erhitzt. Wenn diese beendet ist, erhält man noch 2 Stunden im Sieden, verdünnt dann mit Wasser und bläst das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die mit Natronlauge übersättigte Lösung wird hierauf wieder mit Wasserdampf destilliert und Chinolin und Anilin übergetrieben. Letzteres wird in salzsaurer Lösung durch Zusatz von Natriumnitrit und Versieden des Diazobenzols zerstört. Dann wird die Flüssigkeit wiederum alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird mit Ätzkali getrocknet und destilliert. Siedepunkt 237°. Ausbeute ca. 40 g.

Kondensationen unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung haben u. a. auch Michael[3]) und Baeyer[4]) beschrieben.

Kapitel 14.

Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Stickstoff.

Die Diazoverbindung der α-Phenyl-o-aminozimtsäure (I) spaltet beim Schütteln mit Kupferpulver in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Wasser ab und kondensiert sich in glatter, nahezu quantitativer Reaktion zu β-Phenanthren-carbonsäure (II), die bei der Destillation unter CO_2-Abspaltung in Phenanthren (III) übergeht[5]):

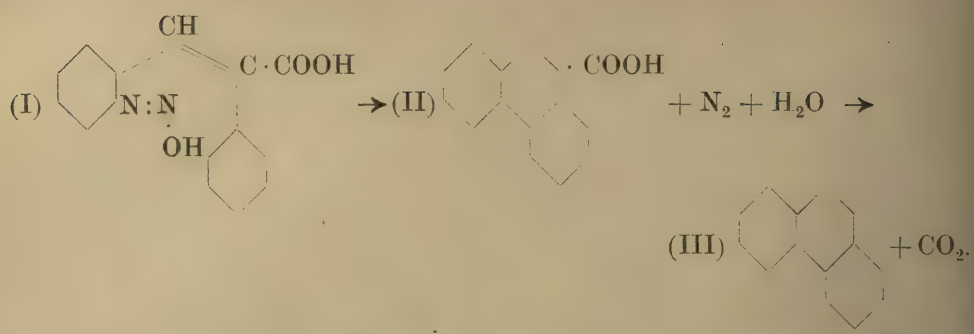
[1]) O. Bally, B. *38*, 194 (1905) und eine Reihe Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabrik.

[2]) Cd. H. Skraup, M. *2*, 141 (1881); Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp. 1905, S. 60.

[3]) R. Michael, B. *18*, 2021 (1885).

[4]) A. Baeyer, B. *19*, 2184 (1886).

[5]) R. Pschorr, B. *29*, 496 (1896).



Die Synthese ist ziemlich allgemein anwendbar und hat aus dem Grunde großen Wert, weil sie erlaubt, ohne größere Mühe zu Phenanthrenderivaten von genau bestimmter Konstitution zu gelangen[1]).

Ebenfalls unter Stickstoffentwicklung verläuft die Kondensation von Diazobenzolsulfat zu Diphenyl[2]): Löst man den Diazokörper in möglichst wenig *Essigsäureanhydrid* und versetzt in der Kälte mit *Kupferpulver*, so tritt Stickstoffentwicklung ein, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Diphenyl:

$$2\,C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot SO_3H + 2\,Cu = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,N_2 + 2\,CuHSO_4.$$

Ausbeute ca. 50% der Theorie.

Kapitel 15.

Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff.

a) *Tertiäre aromatische und fett-aromatische Amine kondensieren sich mit Phosgen beim Erhitzen unter Druck und bei Gegenwart von Chloraluminium unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure zu Rosanilinderivaten.* So liefert Dimethyl-anilin mit Carbonylchlorid: Hexamethyl-pararosanilinchlorid[3]):

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot Cl \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O + HCl.$$

Auf die Zwischenprodukte dieser Reaktion kann hier nicht eingegangen werden.

Darstellung von Krystallviolett[4]). — 40 Teile Dimethyl-anilin, 10 Teile *Aluminiumchlorid* und 6 Teile Chlorkohlenoxyd werden 5—6 Stunden auf 20—30° erwärmt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Produkte durch Wasserdampfdestillation wird der Farbstoff ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert oder durch Überführung in sein gut krystallisierendes Sulfat oder Oxalat gereinigt.

Ähnliche Kondensationen, die unter Austritt von Wasser und Chlorwasserstoff verlaufen, lassen sich mit Chloralhydrat bewerkstelligen. Erhitzt man z. B.

---

[1]) Vgl. z. B. R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow, B. *33*, 162 (1900); R. Pschorr, B. *33*, 176 (1900); R. Pschorr und B. Jaeckel, B. *33*, 1826 (1900); R. Pschorr und W. Buckow, B. *33*, 1829 (1900); R. Pschorr, B. *39*, 3106 (1906) usw.

[2]) E. Knoevenagel, B. *28*, 2049 (1895).

[3]) W. Michler, B. *9*, 400 u. 716 (1876); W. Michler und Ch. Dupertuis, B. *9*, 1899 (1876); A. W. Hofmann, B. *18*, 769 (1885); D. R. P. 26016 und 29943 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (vgl. H. Winther, Bd. II, S. 105ff.).

[4]) D. R. P. 26016 (siehe oben).

20 Teile Chloralhydrat, 50 Teile Diäthylanilin und 10 Teile *Zinkchlorid* auf dem Wasserbade, so bildet sich Dekaäthyl-pentamino-pentaphenyl-äthan[1]):

$$Cl_3 \cdot CHO + 5\,C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 = \begin{matrix} (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle C - C \Big\langle \begin{matrix} H \\ C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + H_2O + 3\,HCl.$$

b) Chlor-aceton läßt sich unter dem Einfluß von *rauchender Salzsäure* mit Phenolen unter Austritt von Wasser und Salzsäure kondensieren, z. B. mit Phenol selbst zu Trioxy-triphenyl-propan, mit Resorcin zu Hexaoxy-triphenyl-propan[2]).

Darstellung von Trioxy-triphenyl-propan:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 3\,C_6H_5 \cdot OH = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \Big\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} + H_2O + HCl.$$

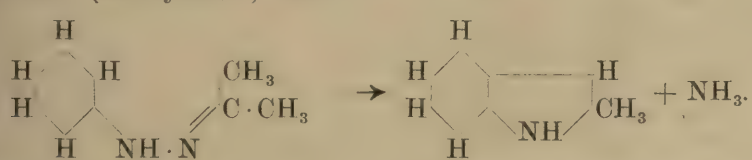
Man erhitzt 5 g Chlor-aceton, 15,3 g Phenol (3 Mol.) und 10 ccm *rauchende Salzsäure* auf dem Wasserbade solange, bis der Kolbeninhalt zu einem festen Kuchen erstarrt, löst diesen in 10%iger Kalilauge, fällt die Lösung mit Säure und schüttelt mit Äther aus. Die rasch getrennte ätherische Schicht wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter Rühren in viel Petroläther eingetragen, wobei die Substanz in schwach rötlichen Flocken ausfällt.

Kapitel 16.

Kondensation unter Abspaltung von Ammoniak oder Aminen usw.

(Synthese von Indolderivaten.)

Die Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Ketocarbonsäuren lassen sich häufig unter Abspaltung von Ammoniak in Indolderivate überführen[3]). So geht Aceton-phenylhydrazon beim Erhitzen mit *Chlorzink* in α-Methyl-indol (Methylketol) über:



Nach Reddelien wirkt bei dieser Reaktion das *Chlorzink* als Katalysator[4]).

Die Methode ist großer Verallgemeinerung fähig; so entsteht z. B. aus Propionaldehyd-phenylhydrazon: Skatol[5]) (β-Methylindol), analog aus dem Methyl-phenylhydrazon des Acetessigesters: N-α-Dimethylindol-β-carbonsäure[6]), aus Phenylhydrazon-brenztraubensäure-ester Indol-carbonsäure-ester usw.

Als Kondensationsmittel dient gewöhnlich *Salzsäure* oder *Chlorzink*.

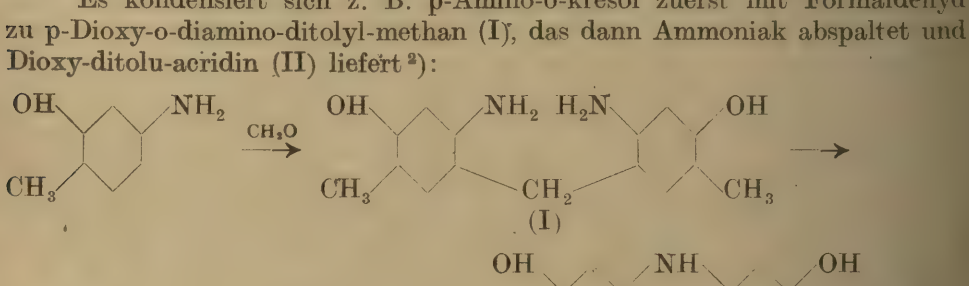
---

[1]) P. Boeßneck, B. *19*, 367 (1886).
[2]) Ed. Lippmann, B. *45*, 2490 (1912).
[3]) Emil Fischer und Fr. Jourdan. B. *16*, 2245 (1883). — Emil Fischer und O. Heß, B. *17*, 559 (1884). — E. Fischer, A. *236*, 116 (1886).
[4]) G. Reddelien, A. *388*, 180 (1912); C. *1912*, I, 1462.
[5]) E. Fischer, A. *236*, 137 (1886).
[6]) Jos. Degen, A. *236*, 157 (1886).

Darstellung von Methylketol[1]. — 30 g Phenylhydrazin werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Aceton (Siedepunkt 56—58°) versetzt und etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis Fehlingsche Lösung durch eine Probe der Flüssigkeit nur noch schwach reduziert wird. Dann erhitzt man die Reaktionsmasse zur Vertreibung des Acetons ½ Stunde auf dem Wasserbade in einem geräumigen Kupfertiegel, setzt zum Rückstand 200 g käufliches trockenes *Chlorzink* und erhitzt unter Umrühren zuerst auf dem Wasserbade, dann einige Minuten in einem auf 180° erhitzten Ölbade, bis die Reaktion unter Färbung und Dampfentwicklung einsetzt. Die dunkle Schmelze wird mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und wenig Salzsäure zur Lösung des *Chlorzinks* auf dem Wasserbade behandelt und die Gesamtflüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, bald erstarrende Methylketol wird abfiltriert, nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren durch Betupfen mit Filtrierpapier vom Wasser befreit und dann destilliert. Ausbeute 20 g.

Körper vom Typus des Diphenyls oder auch solche, in denen zwei Benzolkerne durch eine Brücke verbunden sind, spalten leicht, wenn die o-o′-Stelle durch die Aminogruppe substituiert ist, unter Ringschluß Ammoniak ab. Mitunter geht eine andere Kondensation voran, und man hat den interessanten Fall einer Doppelkondensation.

Es kondensiert sich z. B. p-Amino-o-kresol zuerst mit Formaldehyd zu p-Dioxy-o-diamino-ditolyl-methan (I), das dann Ammoniak abspaltet und Dioxy-ditolu-acridin (II) liefert[2]):



Dritter Abschnitt.

Kondensation unter Abspaltung kohlenstoffhaltiger Komplexe.

Kapitel 17.

Kondensation unter Abspaltung von Alkohol oder Alkoholat („Esterkondensation").

Eine große Anzahl wichtiger Kondensationen verlaufen unter Abspaltung von Alkohol. Die eine Reaktionskomponente ist hierbei stets ein Carbonsäure-ester, der eine Alkoxylgruppe (gewöhnlich $-O \cdot C_2H_5$) verliert, während die Gegenkomponente, die ein Wasserstoffatom abspaltet, gewöhnlich die Atomgruppe $CH_3 \cdot CO \cdot$ oder $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ enthält und entweder ebenfalls ein Ester oder aber ein Keton sein kann. In einigen Fällen, wenn man von o-Ameisensäure-ester ausgeht, kann die Gegenkomponente auch eine aromatische Base, z. B. Dimethyl-anilin sein.

---

[1]) Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 1905, S. 62.
[2]) L. Casella & Co., D. R. P. 120466 usw.; Frdl. *6*, 486ff.

Die Abspaltung von Alkohol erfolgt also ganz allgemein nach dem folgenden Schema:

$$R \cdot COOC_2H_5 + H \cdot C\!\!\!< = R \cdot CO \cdot C\!\!\!< + C_2H_5 \cdot OH.$$

Hierher gehören besonders die folgenden Reaktionen (Tab. 2).

Tabelle 2.

Kondensationen, die unter Abspaltung von Alkohol verlaufen.

Lfd. Nr.	Reaktionskomponenten I.	Reaktionskomponenten II.	Kondens.-Mittel	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
1	o-Ameisensäure-äthylester	Dimethylanilin	$ZnCl_2$	Triphenylmethanderivat	
2	Aliph. u. arom. Säureester	—	Na; $C_2H_5 \cdot ONa$; $Na \cdot NH_2$	β-Ketonsäureester	„Selbstkondensation"
2a	Aliph. u. arom. Säureester	Ameisensäure-ester	„	Aldehyd-säureester	Spezialfälle von 2
2b	Einbasische Säureester	Zweibas. Säure-ester	„	Keto-dicarbonsäure-ester	
3	Aliph. u. arom. Säureester	Ketone	Na; $C_2H_5 \cdot ONa$; $Na \cdot NH_2$	Polyketone (1,3-Diketone)	
3a	Ameisensäure-ester	Ketone	„	β-Keto-aldehyde	Spezialfälle von 3
3b	Zweibas. Säure-ester (1 Mol.)	Ketone (1 Mol.)	„	Diketo-carbonsäureester	
3c	Zweibas. Säure-ester (1 Mol.)	Ketone (2 Mol.)	„	Tetraketone	
4	Aliph. Säure-ester	—	Na	Keton-alkohole („Acyloïne")	„Selbstkondensation"
5	Höhere Fettsäure-ester	—	„	Dialkylester von Oxysäuren	„Selbstkondensation"

Über die Kondensationsmittel, die bei diesen Reaktionen hauptsächlich angewendet werden, die also Alkohol abspaltend wirken, siehe Kap. 3, S. 588—591.

a) Läßt man 1 Teil o-Ameisensäure-äthylester (I) und 3—4 Teile Dimethyl-anilin (II) unter Anwendung von etwa 2 Teilen *Chlorzink*, das man allmählich zufügt, einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander einwirken, so entsteht unter Austritt dreier Moleküle Alkohol Hexamethyl-paraleukanilin[1]):

$$(I)\ HC\!\!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + (II)\ 3\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = (III)\ HC\!\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + 3\,C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Reaktionsmasse wird zunächst durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Dimethyl-anilin befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und

[1]) O. Fischer und G. Koerner, B. *17*, 98 (1884).

die Lösung in kaltes Ammoniak eingetragen; die Base scheidet sich dann krystallisiert in fast theoretischer Ausbeute ab. —

b) β-Ketonsäureester entstehen allgemein bei der Einwirkung von Estern beliebiger aliphatischer oder aromatischer Säuren auf Säureester, die eine der COOR-Gruppe benachbarte CH_3- oder CH_2-Gruppe enthalten. Als Kondensationsmittel dient hierbei *metallisches Natrium*[1]), *Natriumäthylat*[2]) oder *Natriumamid*[3]).

Die Gewinnung des Acetessigesters, das klassische Prototyp der Esterkondensationen, durch Selbstkondensation des Essigesters entspricht z. B. folgender summarischer Gleichung:

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

[In Wirklichkeit addiert der Säureester wohl zunächst ein Molekül Natriumäthylat usw.[4]).]

Darstellung von Acetessigester[5]). — Ca. 50 g gut pulverisiertes *Natriumamid* wird in 250 g gut gekühlten, käuflichen, nicht besonders gereinigten Essigester eingetragen. Unter heftiger Ammoniakentwicklung und Festwerden der Masse bildet sich Natracetessigester. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis versetzt, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, Kochsalz hinzugefügt, die Esterschicht abgehoben und nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 14 g Acetessigester; zurückgewonnen 130 g Essigester.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die allgemein anwendbare Synthese bei Estern von analoger Konstitution, z. B. entsteht aus Benzoësäureester und Essigester der Benzoyl-essigester[6]):

$$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Wird als die eine Reaktionskomponente Ameisensäureester angewendet, so entstehen Ester von Aldehydsäuren; z. B. läßt sich so Formylessigester, der sich aber bei gewöhnlicher Temperatur zu Trimesinsäureester kondensiert, darstellen[7]):

$$H \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = HCO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_3 \cdot (COOC_2H_5)_3$$

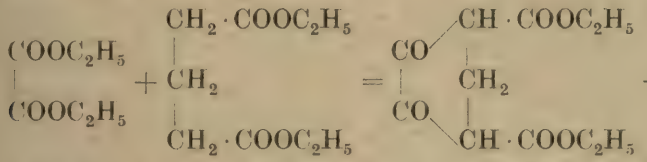
Auch Ester zweibasischer Säuren lassen sich zu der Reaktion benutzen, so daß man zu Ketodicarbonsäureestern gelangt, z. B. zu Oxalessigester[8]), der bei der „Ketonspaltung" Brenztraubensäure liefert:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH.$$

---

[1]) W. Wislicenus, B. *19*, 3225 (1886); L. Claisen, B. *20*, 654 (1887).
[2]) J. Wislicenus, A. *186*, 214 (1877).
[3]) M. Freund und E. Speyer, B. *35*, 2321 (1902).
[4]) L. Claisen, A. *297*, 92 (1897); B. *38*, 709ff. (1905); vgl. aber R. Michael, B. *33*, 3735 (1900); E. v. Meyer, J. pr. [2] *65*, 528 (1902).
[5]) M. Freund und E. Speyer, B. *35*, 2321 (1902). Über die Darstellung des Acetessigesters mittels *metallischen Natriums* vgl. L. Gattermann, Praxis des org. Chemikers, und J. Wislicenus, A. 186, 214 (1877).
[6]) L. Claisen und O. Lowman, B. *20*, 651 (1887).
[7]) W. Wislicenus, B. *20*, 2933 (1887); B. *28*, 767 (1895).
[8]) W. Wislicenus, B. *19*, 3225 (1886); A. *246*, 312 (1888).

Läßt man auf Oxalsäureester seinerseits eine zweibasische Säure mit zwei reaktionsfähigen CH_2-Gruppen einwirken, so erhält man ringförmige Ketosäureester. Glutarsäureester führt zu 1,2-Diketo-pentamethylen-3,5-dicarbonsäureester[1]):



c) Läßt man an Stelle des einen Moleküls Säureester ein Keton reagieren, das eine CH_3- oder CH_2-Gruppe benachbart der Ketogruppe enthält, so gelangt man zu Polyketonen[2]) (1,3-Diketonen) bezw. zu Ketonaldehyden; z. B. bildet sich aus Phenyl-essigsäure-ester und Acetophenon Phenyl-acetyl-acetophenon:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Darstellung von Phenylacetyl-acetophenon[3]). — Zu einer gut gekühlten Mischung von 250 g trockenem Phenyl-essigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Äther gibt man 23 g *Natriumdraht* und läßt darauf die Mischung unter Eiskühlung bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen. Schließlich erhitzt man so lange am Rückflußkühler, bis alles Natrium gelöst ist, kühlt ab, fügt etwas Essigsäure hinzu, schüttelt mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung gut durch und läßt einige Zeit stehen. Das krystallisierte Kupferdiketon wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Diketon ausgeäthert, das aus Äther oder verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten wird. Ausbeute 50% des angewandten Acetophenons.

In derartigen Fällen wirkt jedoch *Natrium-amid* häufig rascher und glatter als *Natrium* oder *Natrium-äthylat*. Die zu befürchtende Bildung von Säureamiden aus den Estern tritt in größerem Umfange nicht ein. Die Reaktionskomponenten läßt man im allgemeinen in dem Verhältnis von 1 Mol. Keton zu einem Mol. Säureester und 2 Mol. *Natriumamid* aufeinander einwirken (vgl. Kap. 3, S. 591).

So bildet sich z. B. aus Essigester und Aceton bei Gegenwart von *Natriumamid* glatt Acetyl-aceton[4]):

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Darstellung von Acetyl-aceton. — Man trägt 34 g *Natriumamid* in eine Mischung von 120 ccm Essigester und 32 ccm Aceton unter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich ein, läßt das Gemenge einige Stunden bei 0° und weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt dann mit Eiswasser und hebt die wässerige Schicht ab, aus der nach Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von konz., wässerigem Kupferacetat reichlich das blaugraue Kupferacetyl-aceton ausfällt. Ausbeute: 25 g, entsprechend 20 g Acetyl-aceton.

---

[1]) W. Dieckmann, B. *27*, 965 (1894); *30*, 1470 (1897); *32*, 1930 (1899). — Vgl. ferner: W. Wislicenus und A. Schwanhäußer, A. *297*, 98 (1897). — E. Rimini, G. *26*, 2, 374; B. *29*, 1117 (1896).

[2]) L. Claisen, B. *20*, 655 (1887).

[3]) C. Bülow und H. Grotowsky, B. *34*, 1483 (1901). — Vgl. auch: Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 49165 u. 49542; B. *23*, R. 39 u. 40 (1890).

[4]) L. Claisen und R. Feyerabend, B. *38*, 695 (1905). — L. Claisen, B. *38*, 709 (1905). — Vgl. auch: L. Claisen und E. F. Ehrhardt, B. *22*, 1009 (1889), wo die Darstellung von Acetyl-aceton mittelst festen *Natrium-äthylats* beschrieben ist.

Zu gut krystallisierten, ungesättigten β-Diketonen gelangt man, wenn man Zimtsäure-ester bei Gegenwart von *Natrium* oder *Natrium-amid* auf Aceton und seine Homologen einwirken läßt, z. B.[1]):

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH.$$

[Eine zweite Methode der Darstellung ungesättigter β-Diketone besteht in der Kondensation eines alkylierten β-Diketons mit Aldehyden in Gegenwart wasserentziehender Mittel; vgl. darüber Kap. 12, S. 694.]

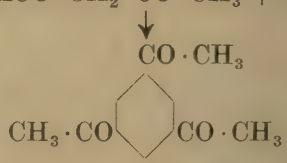
In dem speziellen Fall, daß der reagierende Ester Ameisensäureester ist, entstehen naturgemäß β-Ketoaldehyde von der allgemeinen Form: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$; so erhält man aus Äthylformiat und Acetophenon: Benzoyl-acetaldehyd[2])[3]):

$$H \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = HCO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Darstellung des Benzoyl-acetaldehyds[4]). – Zu je 35 g trockenem in 100 g absolutem Äther suspendierten *Natriumalkoholat* wird unter sorgfältiger Kühlung langsam ein Gemisch von 60 g Acetophenon und 40 g Ameisensäureester hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz des 1,3-Ketoaldehydes in einer Ausbeute von ca. 90% des angewandten Acetophenons aus. Zur Lösung des Natriumsalzes in wenig Wasser wird konzentrierte Kupferacetatlösung gesetzt und das ausfallende Kupfersalz abfiltriert. Dieses wird dann mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter gefüllt, mit Äther überschichtet und unter Umschütteln durch langsamen Zusatz verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Äther hinterläßt den Ketoaldehyd als Öl. Ausbeute 30—35 g Ketoaldehyd aus 60 g Acetophenon.

Durch Kuppelung von Aceton mit Ameisensäure-äthylester entsteht Acetyl-acetaldehyd[5]) (oder Formyl-aceton), der sich unter Zusammentritt dreier Moleküle leicht zum symmetrischen Triacetyl-benzol kondensiert[6]) (S. 692):

$$H \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = HCO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH.$$



d) Gehört der reagierende Ester einer zweibasischen Säure an und enthält das einwirkende Keton zwei reaktionsfähige CH_2-Gruppen neben zwei Ketogruppen, so erhält man wie oben ringförmige Produkte[7]). Jedoch kondensieren sich Diacetyl und Oxalsäureester nicht zu einem Ringkörper, sondern zu Diacetyl-bis-oxalester[8]):

---

[1]) H. Ryan und J. M. Dunlea, B. *47*, 2423 (1914).

[2]) L. Claisen und L. Meyerowitz, B. *22*, 3273 (1889); vgl. auch L. Claisen, B. *20*, 655 u. 2192 (1887) usw.; C. Bülow und W. v. Sicherer, B. *34*, 3891 (1901).

[3]) Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 45367; Frdl. *2*, 547.

[4]) C. Bülow und W. v. Sicherer, B. *34*, 3891 (1901).

[5]) L. Claisen und L. Meyerowitz, B. *22*, 3274 (1889).

[6]) L. Claisen und N. Stylos, B. *21*, 1145 (1898).

[7]) L. Claisen, B. *27*, 1353 (1894). — L. Claisen und Th. Ewan, A. *284*, 245 (1895).

[8]) O. Diels, B. *36*, 957 (1903). — Vgl. auch: O. Diels und A. Köllisch, B. *44*, 263 (1911). — O. Diels und J. M. Johlin, B. *44*, 403 (1911).

$$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 + 2\,\begin{vmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} COOC_2H_5 \\ CO-CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2-CO \end{vmatrix} + 2\,C_2H_5\cdot OH.$$

Wendet man Ester zweibasischer Säuren und einfache Ketone an, so entstehen Tetraketone. So bildet sich aus Oxalsäureester und Aceton das sog. Oxalyl-diaceton[1]):

$$\begin{vmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{vmatrix} + 2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{vmatrix} CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{vmatrix} + 2\,C_2H_5\cdot OH.$$

Tritt nur eine Carboxäthylgruppe des Oxalessigesters in Reaktion, so entstehen Diketo-carbonsäureester, z. B. läßt sich Benzoyl-brenztraubensäureester aus Oxalsäureester und Acetophenon gewinnen[2]):

$$\begin{vmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{vmatrix} + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 = \begin{vmatrix} CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{vmatrix} + C_2H_5\cdot OH.$$

e) Ein grundsätzlich anderer Reaktionsverlauf als in den Beispielen der letzten Seiten tritt ein, wenn man *metallisches Natrium* auf die Ester der einbasischen, einwertigen Säuren der Fettreihe in Gegenwart von wasserfreiem Äther oder Benzol einwirken läßt. Es bilden sich dann durch Vereinigung zweier Acylreste Keton-alkohole, die sog. Acyloine, im Sinne folgender Gleichungen[3]):

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R\cdot CO\,OC_2H_5 \\ R\cdot CO\,OC_2H_5 \end{matrix}\begin{matrix} Na\,Na \\ \end{matrix} = \begin{vmatrix} R\cdot C(ONa) \\ R\cdot C(ONa) \end{vmatrix} + 2\,C_2H_5\cdot ONa;$$

$$\text{II.}\quad R\cdot C(ONa)=C(ONa)\cdot R + 2\,C_2H_5\cdot ONa + 4\,H_2O = R\cdot CO\cdot CHOH\cdot R + 2\,C_2H_5\cdot OH + 4\,NaOH.$$

So entsteht z. B. aus Essigester Acetoin (I), aus Buttersäure-ester (mit 80% Ausbeute) Butyroin (II), aus Capronsäure Capronoin usw.

I. $CH_3\cdot CO\cdot CHOH\cdot CH_3$; II. $C_3H_7\cdot CO\cdot CHOH\cdot C_3H_7$.

Man kann sich diese Verbindungen so entstanden denken, als ob der Säureester zum Aldehyd reduziert worden sei und dieser die Benzoinkondensation eingegangen wäre. Nebenprodukt der Reaktion ist stets eine geringe Menge des α-Diketons ($R\cdot CO\cdot CO\cdot R$).

Darstellung von Butyroin oder Capronoin[4]). — Man trägt in die Suspension von 2 At. *Natrium* in trockenem Äther oder Benzol zunächst $^1/_{10}$ Mol. Ester ein, wartet, bis die sehr heftige Reaktion eingetreten ist, stellt den Kolben in Eiswasser und fügt dann in Zwischenräumen von 1 Stunde je ein weiteres $^1/_{10}$ Mol. (im ganzen 1 Mol.) Ester hinzu. Hierauf läßt man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sich sämtliches Natrium in ein weißes oder gelblichweißes Pulver verwandelt hat. Dies ist

[1]) L. Claisen und N. Stylos, B. *21*, 1142 (1888).

[2]) C. Beyer und L. Claisen, B. *20*, 2178 (1887); E. Brömme und L. Claisen, B. *21*, 1131 (1888).

[3]) L. Bouveault und R. Locquin, Bl. [3], *35*, 629, 633 u. 637; C. *1906*, II. 1113. — Dieselben, C. r. *140*, 1699; C. *1905*, II, 394.

[4]) L. Bouveault und R. Locquin, C. r. *140*, 1593; C. *1905*, II, 213.

beim Buttersäure-ester nach 1 Tage, beim Capronsäure-ester in 2—3 Tagen der Fall. Man gießt dann auf Eis und rektifiziert die ätherische Schicht nach Entfernung des Äthers im Vakuum.

f) Während Essigester durch *Natrium* in Natracetessigester übergeführt wird (siehe oben), gehen die höhermolekularen Fettsäure-ester bei der Einwirkung von *Natrium* in die Dialkylester von Oxysäuren der folgenden Zusammensetzung über:

$$R \cdot CH_2 \cdot C\begin{cases} OC_2H_5 \\ H \end{cases} CHR \cdot COOC_2H_5 \quad \text{bzw.} \quad R_2 \cdot CH \cdot C\begin{cases} OC_2H_5 \\ H \end{cases} CR_2 \cdot COOC_2H_5;$$

untergeordnet entstehen auch die freien Oxysäuren selbst [1]).

g) Läßt man bei 0° überschüssigen Ameisensäure-ester (etwa 2 Mol.) auf die ätherische Suspension der Natriumverbindungen von Acetylenkohlenwasserstoffen: $R \cdot C \equiv CNa$ (1 Mol.) einwirken, so gelangt man zu komplexen Verbindungen, die, mit Eiswasser zerlegt, Acetylen-aldehyde: $R \cdot C \equiv C \cdot CHO$ ergeben [2]).

Aus Phenyl-acetylen entsteht so z. B. Phenyl-propiolaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot Na + H \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow [C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(ONa) \cdot OC_2H_5] \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CHO + C_2H_5 \cdot OH + NaOH.$$

Kapitel 18.

Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser usw.) aus Carbonsäuren.

1. Synthese von Ketonen.

Zwei Moleküle gleicher oder verschiedener einbasischer Säuren können sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zu Ketonen kondensieren:

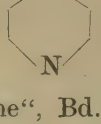
$$\begin{matrix} R \cdot CO \cdot OH \\ R' \cdot COO \cdot H \end{matrix} = R \cdot CO \cdot R' + CO_2 + H_2O.$$

Bei manchen hochmolekularen Säuren tritt dieser Prozeß beim bloßen Destillieren ein, in anderen Fällen ist ein Zusatz von *Phosphorpentoxyd* notwendig.

Am glattesten aber verläuft die Reaktion, wenn man die Calcium- oder Baryumsalze der betreffenden Säuren trocken destilliert.

Aus einem Gemisch von pikolinsaurem und propionsaurem Calcium erhält man so z. B. α-Äthyl-pyridyl-keton, das sich durch völlige Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in Coniin (α-Propyl-piperidin) [3]) überführen läßt:

$$(NC_5H_4 \cdot COO)_2Ca + (CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Ca \rightarrow \text{(Ring, N)} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$$



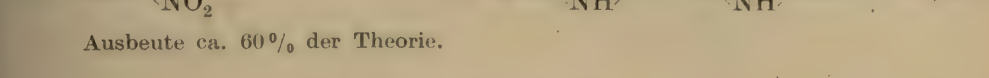
Weiteres siehe unter „Aldehyde und Ketone", Bd. 3.

---

[1]) A. Hantzsch, A. *249*, 65 (1888).
[2]) Ch. Moureu und R. Delange, C. r. *133*, 105; C. *1901*, I, 461.
[3]) C. Engler und F. W. Bauer, B. *24*, 2530 (1891).

2. Indigosynthese aus o-Nitrophenyl-propiolsäure.

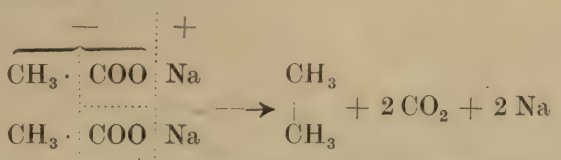
o-Nitrophenyl-propiolsäure (I) liefert beim Erwärmen ihrer *alkalischen Lösung* mit gelinden Reduktionsmitteln, z. B. mit *Traubenzucker*, unter Kohlendioxydabspaltung Indigo (II)[1]):



Ausbeute ca. 60% der Theorie.

3. Elektrosynthesen[2]).

a) Unterwirft man eine konzentrierte wässerige Lösung von essigsaurem Kalium an Platinelektroden in gesonderten Zellen der Elektrolyse, so entsteht neben anderen Produkten Äthan[3]):



Ebenso bildet sich Isooctan (Diisobutyl) aus isovaleriansaurem Kalium[4]), Dekan (Diamyl) aus capronsaurem Kalium[5]) usw.

Man kann bei diesen elektrolytischen Zersetzungen fettsaurer Alkalisalzlösungen annehmen, daß das positive Metall an die Kathode[6]) wandert und an die Anode der an sich unbeständige Rest: $R \cdot COO'$, der unter Kohlendioxydabspaltung paarweise zusammentritt[7]):

$$R \cdot COO' + R \cdot COO' = R \cdot R + 2\,CO_2.$$

Zum Teil verläuft die Kondensation der Säure-ionen auch in anderer Richtung, die zur Bildung von Säureestern führt:

$$R \cdot COO' + R \cdot COO' = R \cdot COOR + CO_2.$$

Schließlich spielt sich — besonders in verdünnteren Lösungen — an der Anode auch noch folgender Prozeß[8]) ab:

$$2\,R \cdot COO' + H_2O = 2\,R \cdot COOH + O.$$

---

[1]) A. Baeyer, B. *13*, 2260 (1880).

[2]) Siehe auch: K. Elbs, Z. El. *12*, 682 (1906); *16*, 135, 542 (1910); *18*, 662 (1912). — P. Straumer-Barkhausen, El. *18*, 241 (1911); C. *1912*, I, 1433.

[3]) Th. Kempf und H. Kolbe, J. pr. [2] *4*, 46 (1871); H. Kolbe, A. *69*, 279 (1849).

[4]) H. Kolbe, A. *69*, 259 (1849).

[5]) J. S. Brazier und G. Goßleth, A. *75*, 265 (1850).

[6]) Hier mit dem Wasser Wasserstoff und Kalilauge bildend.

[7]) Vgl. auch: G. Preuner, Z. ph. C. *59*, 610 (1907). — G. Preuner und E. B. Ludlam, Z. ph. C. 59, 682 (1907). — F. Kaufler und C. Herzog, B. *42*, 3858 (1909). — F. Kaufler, B. *43*, 266 (1910). — Über die neueren Theorien dieser Vorgänge siehe namentlich: F. Henrich, Theorien der organ. Chemie, Braunschweig (F. Vieweg & Sohn) 1921, S. 524.

[8]) Über die Annahme einer intermediären Anhydrid- oder einer Säuresuperoxydbildung vgl. W. Löb, Z. El. Ch. *3*, 43 (1896) und C. Schall, ebenda *3*, 83 (1896). — Umfassende Versuche über den Gegenstand hat namentlich J. Petersen veröffentlicht, vgl. Z. ph. C. *33*, 99, 295, 698 (1900).

Um diese letztere Reaktion und die üblen sekundären Prozesse des naszierenden Sauerstoffs möglichst einzuschränken, wendet man erstens konzentrierte Lösungen und zweitens eine möglichst große Stromdichte an. Bei der praktischen Ausführung derartiger elektrolytischer Synthesen ist ferner für gute Kühlung Sorge zu tragen.

Auf kompliziertere, substituierte Fettsäuren läßt sich das Schema der Äthanbildung aus Essigsäure nicht übertragen [1]).

Aus Trichlor-essigsäure entsteht z. B. als Hauptprodukt Trichlor-essigsäure-trichlor-methylester ohne eine Spur von Hexachlor-äthan [2]):

$$2\,CCl_3\cdot COO' \rightarrow CCl_3\cdot C\begin{matrix}=O\\ -O\cdot CCl_3\end{matrix} + CO_2,$$

also nicht, wie eigentlich zu erwarten:

$$2\,CCl_3\cdot COO' \rightarrow CCl_3\cdot CCl_3 + 2\,CO_2.$$

Ähnlich verhalten sich andere mono- und dihalogensubstituierte Natriumacetate.

b) Von zweibasischen Säuren liefern die niedrigeren Glieder der Bernsteinsäure-Reihe reichlich Kohlenwasserstoffe, während bei den höheren Gliedern diese normalen Produkte der Elektrolyse immer mehr zugunsten komplizierterer und sekundärer Produkte zurücktreten [3]).

Aus adipinsaurem Kalium bilden sich z. B. bei der Elektrolyse zwei somere Butylene, statt Tetramethylen:

$$\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot COO\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\cdot COO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH\cdot CH_3\\ \|\\ CH\cdot CH_3\end{matrix} \text{ u. } \begin{matrix}CH_2\cdot CH_3\\ |\\ CH=CH_2\end{matrix} + 2\,CO_2.$$

Ungesättigte Dicarbonsäuren können durch den elektrischen Strom in Acetylenkohlenwasserstoffe zerlegt werden [4]):

$$\begin{matrix}CH\cdot COOK\\ \|\\ CH\cdot COOK\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\ HOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} + \begin{matrix}CO_2\\ CO_2\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\ KOH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}$$

c) Unterwirft man die Salze von Dicarbonsäure-monoestern der Elektrolyse, so wird nur ein Carboxyl als Kohlendioxyd abgespalten, und der verbleibende Rest tritt nach Art der Kolbeschen Äthanbildung mit einem zweiten zu einem Dicarbonsäure-diester zusammen [5]). So gelangt man z. B. vom Kaliumsalz des Malonsäure-monoäthylesters zum Diäthylester der Bernsteinsäure:

---

[1]) Vgl. z. B.: C. Neuberg, Bi. Z. *7*, 527 (1908).

[2]) K. Elbs, J. pr. [2], *47*, 101 (1893) u. *55*, 502 (1897). — F. Kaufler und C. Herzog, B. *42*, 3864 ff. (1909). — Vgl.: K. Elbs, Z. El. *18*, 664 (1912). — F. M. Jäger, Koningl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, *20*, 295 (1911).

[3]) B. L. Vanzetti, Rud. *15*, I, 574 (1906); *16*, II, 79 u. 139 (1907); Z. El. *12*, 682 (1906) u. *16*, 135 (1910).

[4]) Aug. Kekulé, A. *131*, 85 (1864). — G. Aarland, J. pr. [2], *6*, 256 (1872); *7*, 142 (1873). — Vgl. auch: Jul. Petersen, Z. El. *18*, 710 (1912); C. *1912*, II, 1343.

[5]) A. C. Brown und James Walker, A. *261*, 107 (1891); *274*, 41 (1893); vgl. auch L. Bouveault, Bl. *29*, 1038—1043 (1903); C. *1903*, II, 1424.

Anion : Kation

$$C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot COO \cdot K \rightarrow C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 - CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 + 2\,K + 2\,CO_2.$$

Ebenso bildet sich aus dem Kaliumsalz des Methylmalonsäure-mono-äthylesters: symmetrischer Dimethylbernsteinsäure-diäthylester:

$$2\,C_2H_5OOC \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COO\,K \rightarrow C_2H_5OOC \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 + 2\,K + 2\,CO_2.$$

Die Diäthylester zweibasischer Säuren fungieren bei der Elektrolyse dann als Säure, wenn Methylengruppen mit ausgesprochen saurem Charakter vorhanden sind. Besonders der Natriummalonsäure-dialkylester verhält sich ganz ähnlich wie die Kaliumsalze der Monoester von Dicarbonsäuren, indem bei der Elektrolyse die Anionen unter Bildung von Äthan-tetracarbonsäure-ester[1]) zusammentreten[2]):

Anion Kation

$$2\,\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - Na \rightarrow \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}} + 2\,Na$$

d) Auch Gemische von fettsauren Salzen und den Monoestern von Dicarbonsäuren lassen sich ähnlichen Elektrolysen unterwerfen, z. B. bildet sich aus einem Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat an der Anode Buttersäure-äthylester[3]):

$$CH_3 \cdot COO\,K + K\,OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Auch Acetalsäuren gehen durch Elektrolyse Kondensationen ein[4]).

e) Bei den aromatischen Carbonsäuren findet die typische Reaktion der Fettsäure-Elektrolyse im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren nicht statt, sondern es wird aus dem Anion die Säure regeneriert, auch dann, wenn das Carboxyl nicht im aromatischen Kern liegt[5]):

$$X \cdot COO' + H_2O = X \cdot COOH + {}'OH;$$

$$4 \cdot OH = 2\,H_2O + O_2.$$

Kapitel 19.

Kondensation unter Abspaltung von Carbonsäuren.

1. Synthese von Phenyl-fettsäureestern.

Aus den Fettsäureestern von Phenylcarbinolen, z. B. des Benzylalkohols, bilden sich durch Einwirkung von *Natrium* die Ester von Phenyl-

[1]) Siehe darüber auch oben, Kap. 9, S. 630.
[2]) S. P. Mulliken, Am. *15*, 523 (1893); *16*, 569 (1894); B. *26*, R. 884 (1893).
[3]) W. v. Miller und H. Hofer, B. *28*, 2427 (1895).
[4]) A. Wohl und H. Schweitzer, B. *39*, 890 (1906).
[5]) Vgl. z. B.: F. Kaufler und C. Herzog, B. *42*, 3870 (1909).

fettsäuren[1]). Die Reaktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Synthese des Acetessigesters (siehe oben S. 728). Es entsteht z. B. aus zwei Molekülen Benzylacetat unter Abspaltung von einem Molekül Essigsäure Phenylbuttersäure-benzylester:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot H + CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COOH.$$

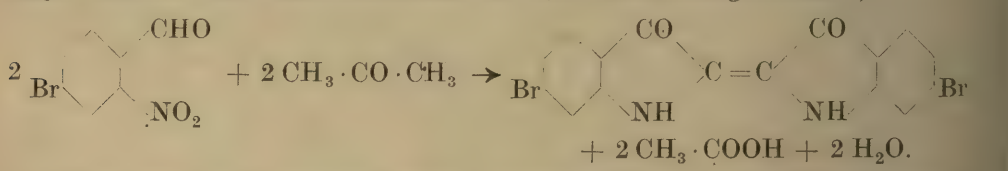
Da *Natrium* zugegen ist, wird natürlich nicht Essigsäure frei, sondern Natriumacetat und Wasserstoff gebildet.

2. Indigosynthesen aus o-Nitro-benzaldehyden.

Die Bildung von β-Orthonitro-phenylmilchsäure-methylketon aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton ist schon oben dargelegt worden (vgl. S. 695/696), ebenso ist bereits die Reaktionsgleichung, nach der sich das Methylketon unter Austritt von Essigsäure und Wasser zum Indigo kondensiert, angegeben worden.

Eine größe Reihe von Derivaten des Methylketons reagiert in derselben Weise. Gewöhnlich dient als Ausgangsmaterial zu der Synthese nicht das fertige Keton, sondern ein Gemisch von o-Nitro-benzaldehyd (oder einem seiner Derivate) und Aceton.

Löst man z. B. p-Brom-o-nitrobenzaldehyd in Aceton, setzt bis zur beginnenden Trübung Wasser und dann einen Tropfen *verdünnte Natronlauge* hinzu, so fällt fast momentan der 6,6-Dibrom-indigo nieder[2]):



Da nach den Untersuchungen Friedländers[3]) der aus den Purpurschnecken gewonnene Purpur der Alten mit dem 6,6-Dibrom-indigo identisch ist, liegt in diesem Prozeß die erste synthetische Darstellung des antiken Purpurs vor.

Auf die gleiche einfache Weise erhält man aus dem p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd den entsprechenden m-Dichlor-indigo, aus dem p-Jod-o-nitrobenzaldehyd den analogen Dijod-indigo und aus dem 2,4-Dinitro-benzaldehyd den Dinitro-indigo usw.[4])

Soll der Prozeß bei dem Methylketon stehen bleiben, so wendet man als gelinder wie *Natronlauge* wirkende Kondensationsmittel alkalisch reagierende Salze an, z. B. *Trinatriumphosphat* oder *Natriumsulfit*[5]) (vgl. S. 556).

Darstellung von o-Nitrophenyl-milchsäureketon[5]). — Zu einer Lösung von 25 g

---

[1]) M. Conrad und W. R. Hodgkinson, A. *193*, 321 (1878); W. R. Hodgkinson, A. *201*, 166 (1880); vgl. auch M. Conrad und C. A. Bischoff, A. *204*, 200 (1880).

[2]) R. Kempf, Inaug.-Dissert., Berlin 1903, S. 58; vgl. auch F. Sachs und R. Kempf, B. *36*, 3302 (1903).

[3]) P. Friedländer, M. *28*, 991 (1907) und Sitzg. der Akad. d. Wiss. Wien v. 7. I. 1909 (vgl. Ch. Z. 1909, 77) und Sitzg. der Deutsch. Chem. Ges. Berlin im Januar 1909.

[4]) Vgl. R. Kempf, ferner F. Sachs u. R. Kempf, a. a. O.

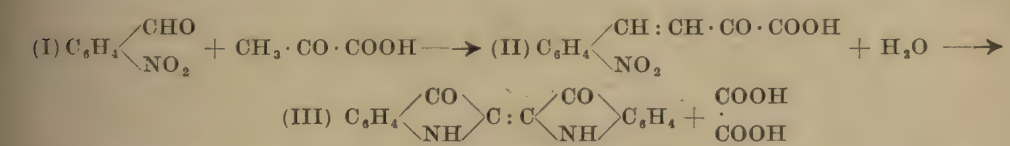
[5]) D. R. P. 146294 der Société chimique des mines du Rhône . . .; vgl. P. Friedländer, 7, S. 274.

o-Nitro-benzaldehyd in 125 g Aceton fügt man 40—60 ccm Wasser und eine Lösung von 3—5 g *krystallisiertes Natriumsulfit* in 16 ccm Wasser hinzu. Das Ende der bei gewöhnlicher Temperatur rasch verlaufenden Reaktion erkennt man an der hellgrünen Färbung der Lösung; man fügt dann etwas Salzsäure hinzu, um die Einwirkung des Sulfits aufzuheben, und dampft das überschüssige Aceton ab. Der ölige, bald krystallisierende Rückstand wird aus Benzol umkrystallisiert.

Darstellung von Dichlor-indigo[1]. — 4,5 g 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyd werden in 60 g Aceton gelöst, mit 20 g Wasser und 30 g gestoßenem Eis versetzt und eine Lösung von 2 g *Trinatriumphosphat* in 10 g lauwarmem Wasser zugefügt. Nach ½ Stunde wird zu der gelbrot gewordenen Lösung 6 ccm verdünnte Salzsäure hinzugegeben und das Aceton abdestilliert. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung und wird aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 93%.

Das Keton wird dann in Wasser heiß gelöst und mit einigen Tropfen *Natronlauge* oder etwas *Soda* zum Indigo kondensiert, der sich in rotvioletten Flocken abscheidet; er wird abfiltriert und mit viel heißem Wasser gewaschen.

Die Bildung von o-Nitro-cinnamylameisensäure (II) aus o-Nitrobenzaldehyden und Brenztraubensäure (I) und die Kondensation zweier Moleküle der Nitro-cinnamylameisensäure zu Indigo (III) unter Abspaltung von Oxalsäure verläuft analog der soeben behandelten Indigosynthese in folgender Weise:



Darstellung von Orthonitro-cinnamylameisensäure[2]. — Man löst o-Nitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf + 10° ab und sättigt mit *Salzsäuregas*. Nach 2—3 Tagen wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert.

Beim Behandeln der Verbindung mit *Soda* oder *kaustischen Alkalien* tritt schon in der Kälte Indigobildung ein.

Tabelle 3.

Tabellarische Übersicht über die wichtigsten Kondensationsmittel.

[Die beigefügten Ziffern deuten auf die Seitenzahlen der vorhergehenden Abhandlung; die Seitenzahlen des allgemeinen Teils (A) sind *kursiv* gedruckt.]

I. Allgemeine Hilfsmittel und Zusatzstoffe bei Kondensationen.

Aluminiumchlorid *565.*
Destillieren 732.
— **trocken** 732.
Erhitzen *554*, **592 ff.** (Pyrogene Reaktionen), 634, 712, 715 (Destillieren), 719.
— **unter Druck** *554*, 665, 669, 675, 679, 680, 681, 689, 705, 709, 724.
Infusorienerde (Kieselgur) *556*, *570*, 642.
Natriumäthylat 565.
Salzsäure *565.*
Sand *556*, *570*, *572*, *584*, 614, 615, 641.
Schwefelsäure *565.*
Sonnenlicht *554.*
Zinkchlorid *565.*

[1]) F. Sachs und E. Sichel, B. *37*, 1866 (1904); vgl. auch die Inaug.-Dissert. des letzteren, Berlin 1904, S. 33 und 37.

[2]) A. Baeyer und V. Drewsen, B. *15*, 2862 (1882).

II. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Wasserstoff.

(Kapitel 4 und 13.)

Alkali-alkoholat *565.*
Alkali-amid *565* (Indigoschmelze).
Alkalichromate und -bichromate 607, 609.
Alkali-hydroxyd *565* (Indigoschmelze), 603 (+ Luftsauerstoff).
Aluminiumchlorid *565*, 601 (bei pyrogenen Synthesen), 602 (desgl.), 616.
Anilin-natrium *565* (Indigoschmelze).
Anorganische Säuren *566*, **607—609.**
Antimontrichlorid *565*, 602 (bei pyrogenen Synthesen).
Arsensäure *566*, 608 (Fuchsin-Darstellung), 722 (Skraupsche Chinolinsynthese).
Bleioxyd *565*, 605.
Bleisuperoxyd *565*, 605.
Borsäure oder Alkaliborate 600 (bei pyrogenen Synthesen).
Brom *565*, 606.
Calciumoxyd *565.*
Chlor *565*, 606, 609.
Chromsäure *566*, 607.
Dinatrium-cyanamid *565* (Indigoschmelze).
Eisen *566.*
Eisenchlorid *555*, *566*, **608—609.**
Ferricyankalium 609.
Formamid *565* (Indigoschmelze).
Gemische unedler Metalle mit Edelmetallen 601 (bei pyrogenen Synthesen).
Halogene *565*, **606.**
Jod *565*, 606.
Kaliumpermanganat *555*, *566*, 607.
Luftsauerstoff 603—605.
Mangansuperoxyd *565*, 606 (+ verd. H_2SO_4).
Mercurisalze *566*, 607, 608.
Metalloxyde und -superoxyde *565*, **605** bis **606.**
Metallsalze *566*, **607—609.**
Nitrobenzol *566*, 608 (+ Fe oder $FeCl_3$; Fuchsindarstellung), 721 (Chinolinsynthese von Döbner und v. Miller), 722 (Skraupsche Chinolinsynthese).
Nitrophenol *566*, 722 (Skraupsche Chinolinsynthese).
Quecksilberchlorid 608 (Fuchsin-Darstellung).
Salpetersäure *566*, 607, 609.
Schwefel 606.
Überhitzung (Pyrogene Reaktionen) 592 ff.
Zinkchlorid *566*, 608 (Zusatz bei Fuchsin-Darstellung).
Zinntetrachlorid *565*, *566*, 602 (bei pyrogenen Synthesen), 603 (desgl.), *607.*

III. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Sauerstoff.

(Kapitel 5.)

Äthylalkohol 612 (im Licht).
Alkohole *566*, **612** (im Licht).
Benzylalkohol 612 (im Licht).
Buttersäure 612 (im Licht).
Cymol 612 (im Licht).
Elektrolyse 733—735.
Traubenzucker *566* (mit Alkali), 733 (Indigosynthese).
Zink und Salzsäure; Zinkstaub *555*, *566*, **609—611.**
Zinn und Salzsäure *555*, *566*, **611.**

IV. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Halogen.

(Kapitel 6.)

Calcium 625—626 (+ einer Spur Jod).
Jodwasserstoffsäure 612.
Kupfer *555*, *566*, *567* (Darstellung von Kupferpulver; Kupferbronze), 613, 614, **615—617**, 615 (Darstellung von Kupferpulver), 617, 618.

Magnesium 619—625 (Grignardsche Reaktion; Abspaltung von Hlg + OH).
Natrium, Kalium *555, 566,* 613, **617** bis **619** (Wurtz-Fittigsche und Wurtz-Freundsche Synthese).
Natrium-amalgam *566,* 618.
Natriumjodid 612.
Silber *555, 566* (Darstellung molekularen Silbers; Silberbronze) **613** bis **614,** 618.
Zinkstaub 618.

V. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Stickstoff.

(Kapitel 7 und 14.)

Diazomethan 626 (Darstellung und quant. Bestimmung von Diazomethan).
Kupfer *567* (Darstellung von Kupferpulver), **627—628,** 723—724.

VI. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Schwefel.

(Kapitel 8.)

Kupfer *567* (Darstellung von Kupferpulver), **629.**

VII. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Metall.

(Kapitel 9.)

Brom *567,* **629—631.**
Ferricyankalium *567* (Abspaltung von Kupfer), **631.**
Jod *567,* **629—631,** 661.

VIII. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Halogenwasserstoff.

(Kapitel 10 und 15.)

Alkalicarbonat 637.
Alkalihydroxyd *555, 567, 568,* 619, 632, **635—637.**
Aluminium *568* (amalgamiertes Al.), 638 (Zinckesche Synthese), 639 (desgleichen).
— + Salzsäure oder Quecksilberchlorid *573.*
Aluminiumbromid *556.*
Aluminiumchlorid *555, 557* (Friedel-Craftssche Ketonsynthese), *560* bis *561* (Reaktionsmechanismus), *568, 570—573* (Darstellung von subl. Al_2Cl_6), *574,* 632, **642—653** (Synth. nach Friedel-Crafts), **642—645** (Synthese von Benzolhomologen), **645—647** (Synthese von Monoketonen), **648** (Synthese von Aldehyden n. Gattermann-Koch), **648—652** (Synthese von Diketonen), **652—653** (Synthese von Carbonsäurederivaten), 724.
Aluminiumhydroxyd *571, 572.*
Aluminiumjodid *556.*
Aluminium-oxychloride *571,* 653.
Borax *555.*
Cadmiumsalze *562* (Reaktionsmechanismus).
Calciumcarbonat *555.*
Eisen *568,* 638 (Zinckesche Synthese), 639 (dgl.).
Eisenchlorid *555, 560,* 561—562 (Reaktionsmechanismus), *573—575,* 632, **653—654.**
Kaliumcyanid *567,* 636.
Kupfer *568,* 638 (Zinckesche Synthese).
Kupferchlorür 632, **648** (Aldehyd-

synthese nach Gattermann-Koch).
Metalle 632, **638—640** (Zinckesche Synthese).
Metaphosphorsäure *568*.
Natrium *568*.
Natriumacetat *555*.
Natrium-alkoholat *568*.
Natrium-amid 637—638.
Natriumphosphat, tert. *555*.
Phosphor-oxychlorid *568*, 632.
Phosphor-pentachlorid 568.
Phosphor-pentoxyd *568*, *569*.
Pyridin *555*, 661.
Silber *568*, 638 (Zinckesche Synthese).
Zink, amalgamiert *568*.
Zinkchlorid *555*, *560*, 562 (Reaktionsmechanismus), ***569—570***, *574*, 632, **640—642**, 725 (gleichzeitig H_2O und HCl abgespalten).
Zinkoxyd 640.
Zinkstaub *568*, 632, 634, **638—640** (Zinckesche Synthese).

IX. Kondensationsmittel bei Abspaltung anorganischer Salze.

(Kapitel 11.)

Alkalihydroxyd 657 (Acetessigestersynthesen).
Alkohole 665.
Calcium 655.
Magnesium 655.
Natrium 655—664 (Acetessigester- u. Malonester-Synthesen).
Natriumäthylat 656—664 (Acetessigestersynthesen), 667.
Zink 655, 657 (amalgam. Zn).

X. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Wasser.

(Kapitel 12.)

Äthylamin *581*, **682**.
Alkali-acetat 672, 705 (mit Essigsäureanhydrid).
— **-alkoholat** *575*, *577—579* (Darstellung von Natriumäthylat, -methylat und von Natriumstaub) *580*, *581*, 693, 694—695, 696, 700, 702, 703.
— **-amid** *575*, ***580***, 696, 700.
— **-bisulfat** 672, 684, 692, 707.
— **-carbonat** *557*, *575*, *577*, *581*, 671, 672, 683, 691, 703.
— **-hydroxyd** *557*, *559*, *575*, ***576—577***, *579*, *581*, *583*, 671, 672 (Lederer-Manassesche Methode), 681, 682, 686, 691, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 700, 702 (Peri-Ringschlüsse des Anthrachinons), 711 (Chinolinsynthese nach Friedländer).
— **-pyrosulfat** 695.
Aluminiumchlorid *575*, ***586—587***, *587* (mit $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6 usw.), 696, 699, 700.
Aminbasen *564* (Reaktionsmechanismus), *575*, ***580—581***, 693, 697 (Knoevenagel), 707.
Ammoniak *575*, ***580 - 581***, 707.
Amylamin *581*, **682**.
Anilin *580—581*.
Baryumhydroxyd *575*, ***580***, 672, 676, 696.
Bleioxyd 672.
Calcium 699, 700.
Calciumoxyd und -hydroxyd *575*, *580*, 676, 677, 686, 700.
Diäthylamin *581*, 682, 697, 703, 705, 706.
Essigsäure (Eisessig) *575*, *581*, ***583*** bis ***584*** (mit K- und Na-acetat, ferner mit $ZnCl_2$), 669 (mit H_2SO_4), 672, 684, 685 (dgl.), 686 (mit HCl), 687 (mit H_2SO_4), 688 (mit HCl), 689 (mit H_2SO_4), 692.
— **-anhydrid** *575*, ***584***, 704 (Perkinsche Synthese), 705 (dgl.; mit Natriumacetat), 720.

Jod 701.
Kaliumcyanid 691, 693, 694, 701.
Magnesiumchlorid 672.
Methylamincarbonat *581*, 682.
Natrium 704 (Claisensche Synthese).
Natriumacetat 691, 704 (mit Essigsäure-anhydrid; Perkinsche Synthese), 720.
Natriumsulfit *575*, *581*, 696.
Oxalsäure *575*, *581*, ***583***, 707, 719 (Synthese von Phtaleïnen).
Phosphor-oxychlorid *575*, ***584*** (mit $ZnCl_2$), 707, 717 (mit $ZnCl_2$).
-pentoxyd *550*, *555*, *575*, ***584***, *587*, 669, 675, 700, 714 (Synthese von Anthrachinonen), 715, 717, 718.
Phosphorsäure (o- und m-) 699.
Piperidin *580—581*, 680, 681, **682**, 697, 705.
Salzsäure *563* (Reaktionsmechanismus), *575*, *581*, ***582***, 675, 677, 684, 686, 688 (mit Eisessig), 689, 691, 692, 694, 696 (alkoholische HCl), 699, 704, 706, 707, 708, 709, 710, 711 (Hantzsche Pyridinsynthesen), 713, 720, 721 (Chinolinsynthese von Döbner und v. Miller), 725 (gleichzeitig H_2O und HCl abgespalten).
Schwefelsäure *555*, *557—558*, *575*, *581*, ***582—583***, *586*, *587*, 669 (+ Eisessig), 670, 672, 673, 677, 678—679 (Baeyersche Methode), 680, 683, 684 (+ Eisessig), 685 (dgl.), 688 (57° u. 66° Bé), 689 (+ Eisessig), 690, 695, 699, 700, 701 (methylalkoholische H_2SO_4), 707, 708, 709, 710, 714 (Synthese von Anthrachinonen), 715 (dgl.), 718 (Synthese von Oxy-anthrachinonen), 719 (Synthese von Phtaleinen), 720, 722, 723 (Skraupsche Chinolinsynthese).
Trinatriumphosphat *575*, *577*, *581*, 696.
Zinkchlorid *555*, *558*, *575*, *581*, *584* (mit $POCl_3$), ***585—586***, *587* (mit Al_2Cl_6), 670, 672, 675, 680, 681, 691, 698, 699, 700, 701, 707, 708, 709, 710, 712, 715, 717 (mit $POCl_3$), 720, 725 (gleichzeitig H_2O und HCl abgespalten).
Zinkoxyd 672.
Zinntetrachlorid *575*, *586*, ***587—588***, 669, 670, 674, 684, 685, 686, 690, 716, 719 (Synthese von Phtaleïnen), 720.

XI. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Ammoniak oder Aminen.

(Kapitel 16.)

Salzsäure *588*, 725 (Synthese von Indolderivaten).
Zinkchlorid *588*, 725, 726 (Synthese von Indolderivaten).

XII. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Alkohol oder Alkoholat.

(Kapitel 17.)

Alkali-alkoholat *588*, *589*, ***590***, *591*, 727 (Tabelle), 728, 729, 730.
— **-amid** *588*, *590*, ***591***, 727 (Tabelle), 728, 729, 730.
Alkalimetall ***588—590***, *590*, *591*, 727 (Tabelle), 728, 729 (Natriumdraht), 730—732.
Zinkchlorid *588*, ***591***, 727 (Tabelle).

XIII. Kondensationsmittel bei Abspaltung von Carbonsäuren.

(Kapitel 19.)

Natrium 735.
Natriumcarbonat 737(Indigosynthese).
Natriumhydroxyd 736, 737 (Indigosynthese).

XIV. Zusatzstoffe bei Aldolisierungen.

(Kapitel 19.)

Natriumhydroxyd *556*, 696.
Natriumphosphat, tert. *556*, 696, **736** bis **737** (Indigosynthese).
Natriumsulfit *556*, 696, **736—737** (Indigosynthese).
Salzsäure 710, 737 (Indigosynthese).

Doppelte und dreifache Bindung

von

Prof. Dr. **R. Stoermer** in Rostock.

I. Olefine und ihre Derivate.

Einleitung.

Unter ungesättigten Verbindungen versteht man Körper, die ein gewisses Bestreben zeigen, Elemente oder Elementgruppen an die Molekel anzulagern, und drückt das gewöhnlich durch die Annahme einer doppelten (oder dreifachen) Bindung zwischen zwei Atomen des Komplexes aus. Diese Additionsfähigkeit der mehrfachen Kohlenstoffbindungen — nur von solchen ist im folgenden die Rede —, die an sich nur ein festeres Zusammenhalten der beiden doppelt (oder dreifach) gebundenen Atome erwarten ließen, wird durch die Baeyersche Spannungstheorie[1]) erklärt, wonach die gewaltsame Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer natürlichen Richtung eine gewisse Spannung erzeugt, die die Ursache der leichteren Aufspaltung dieses „zweigliedrigen Ringes" ist. Ein weiterer Erklärungsversuch liegt in der Theorie der Partialvalenzen vor[2]). **Die Anlagerungsreaktionen sind daher das wesentlichste Merkmal aller ungesättigten Verbindungen** und nehmen im vorliegenden Kapitel den breitesten Raum ein. Sie sind in folgenden Gruppen untergebracht, von denen einige (11, 23, 28) besondere Kapitel dieses Buches ausmachen.

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel, Formaldehyd und Farbenreagentien (Bestimmung des Ortes der Doppelbindung) S. 760.
2. Anlagerung von Wasserstoff S. 762.
3. Anlagerung von Halogenen S. 763.
4. Anlagerung von Halogenwasserstoff S. 768.
5. Anlagerung von Wasser (einschließlich der Schwefelsäure und organischer Säuren) S. 771.
6. Anlagerung von Salpetersäure S. 774.
7. Anlagerung von schwefligsauren Salzen und schwefliger Säure S. 774.
8. Anlagerung von unterchloriger, unterbromiger und unterjodiger Säure S. 778.

[1]) Baeyer, B. *18*, 2277 (1885).
[2]) Thiele, A. *306*, 87 (1899); *319*, 129 (1901).

9. Anlagerung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxyden und Schwefelchlorür S. 780.
10. Anlagerung von Metallsalzen (Quecksilber-, Zink-, Platin-) und von Metallen (Natrium) S. 781.
11. Anlagerung von Ozon S. 784.
12. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate S. 784.
13. Anlagerung von Ammoniak und aliphatischen Aminen S. 787.
14. Anlagerung von Hydroxylamin S. 789.
15. Anlagerung von Anilin, Phenylhydrazin und Hydrazin S. 792.
16. Anlagerung von Harnstoff, Guanidin und Semicarbazid S. 794.
17. Anlagerung von Alkohol S. 796.
18. Anlagerung von Mercaptanen, Thioharnstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefel S. 797.
19. Anlagerung v. Formaldehyd S. 798.
20. Anlagerung von Säurechloriden und von Phosgen S. 799.
21. Anlagerung von Blausäure S. 799.
22. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester und Stickstoffwasserstoffsäure S. 800.
23. Anlagerung von magnesiumorganischen Verbindungen S. 802.
24. Anlagerung von Malonester und verwandten Verbindungen, von Aldehyden und Ketonen, von Nitroparaffinen S. 803.
25. Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten S. 805.
26. Anlagerungsreaktionen der Ketene S. 806.
27. Sprengung der Doppelbindungen S. 807.
28. Polymerisationen S. 808.

Auf die Darstellung ungesättigter Verbindungen wird im vorliegenden Kapitel nur eingegangen, soweit es sich dabei nicht um synthetische Methoden handelt, die durch Kondensationsreaktionen herbeigeführt werden (s. „Kondensation", 2. Bd. S. 594/95, 601, 606, 631, 634, 661, 668, usw.). Es werden daher nur die Methoden berücksichtigt, bei denen man, von gesättigten Verbindungen ausgehend, durch Abspaltungsreaktionen zu ungesättigten Körpern gleicher Kohlenstoffanzahl gelangen kann, Methoden also, mit deren Hilfe die doppelte Bindung innerhalb derselben Molekel hergestellt wird. Sodann werden die Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen (B.) behandelt werden, die auf Grund einer Verschiebung der doppelten Bindung oder von Radikalen zustande kommen, soweit sie nicht schon im Rahmen der Bildungsweisen besprochen sind.

A. Darstellung ungesättigter Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe aus Halogenverbindungen.

Von den zahlreichen Darstellungsmethoden olefinischer Verbindungen kommen in erster Linie die Methoden durch **Abspaltung von Halogenwasserstoff und von Wasser** in Betracht, zu deren Ausführung die verschiedensten Mittel verwendbar sind. Für die Darstellung aus Halogenverbindungen (Brom- und Jodalkylen) bedient man sich meist des **alkoholischen Kalis,** und zwar besser des methylalkoholischen als des äthylalkoholischen, ein Verfahren, das besonders empfehlenswert ist, da hierbei weniger sekundäre Umlagerungen eintreten als bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen. Als Nebenreaktion ist öfter bei primären Alkyljodiden oder -bromiden eine reichliche Ätherbildung zu beobachten. So gibt das Heptyl-

bromid wesentlich *Heptyläther* (vgl. unten S. 749)[1]), und aus Allylbromid erhält man hauptsächlich *Allyläther* (I) neben nur wenig des erwarteten *Allens*[2]):

$$\text{I. } CH_2:CH\cdot CH_2Br + KOC_2H_5 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 + KBr$$

$$\text{II. } CH_2:CH\cdot CH_2Br + KOC_2H_5 = CH_2:C:CH_2 + KBr + HOC_2H_5$$

Zur Gewinnung von *Diolefinen*, besonders *Butadiën*, *Isopren* und *Piperylen*, aus Olefindibromiden eignet sich Kalihydrat viel weniger, weil dabei viel ungesättigte Monobromide auftreten. Sehr viel brauchbarer ist die Destillation über **Natronkalk** bei 600°[3]) oder über **Kalk** bei 450—500° unter vermindertem Druck[4]), wobei man aus den Isopentan-dihalogeniden in guter Ausbeute *Isopren* erhält:

$$\left.\begin{array}{l}(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3 \searrow \\ (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_2Br \nearrow\end{array}\right. \; CH_2:\underset{\displaystyle CH_3}{C}\cdot CH:CH_2$$

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3 \rightarrow CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$$

Bei den eben genannten Diolefinen und bei hydroaromatischen Halogenverbindungen bedient man sich gern, um Nebenprodukte zu vermeiden, des **Anilins, Dimethylanilins** oder **Chinolins**, so z. B. um *Dipenten* aus Dipentendichlorhydrat zu gewinnen[5]). Satt durch Basen kann man hier auch sehr gut Halogenwasserstoff mit Hilfe von **Natriumacetat** abspalten, und zwar durch Erhitzen in Eisessiglösung. So gewinnt man z. B. *Sylvestren* aus dem Dichlorhydrat, Camphen u. a.[6])

$$C_{10}H_{16}\cdot 2\,HCl \rightarrow C_{10}H_{16}.$$

Bei tertiären Chloriden ist zur Abspaltung des Halogenwasserstoffes vielfach **Pyridin** angewandt worden[7]), eventuell im zugeschmolzenen Rohr. Halogenalkyle können auch durch Erhitzen mit wasserfreiem **Bleioxyd** auf 220—225° in Olefine übergeführt werden. Isoamyljodid gibt dabei 65% Amylen, und zwar fast absolut reines *Trimethyläthylen* $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$, während mit alkoholischem Kali normal *Isopropyläthylen* $(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH:CH_2$ entsteht[8]). Isobutyljodid liefert neben *Isobutylen* $(CH_3)_2C:CH_2$ auch *β-Butylen*[9]) $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinenchlorhydrat und glatter Überführung in *Camphen* hat sich auch Erhitzen mit trockenem **Bleiacetat** in Eisessig als vorteilhaft erwiesen[10]).

Auf katalytischem Wege läßt sich häufig mit gutem Erfolge die Abspaltung von Halogenwasserstoff herbeiführen. So spaltet entwässerte **Tonerde** unterhalb Rotglut Salzsäure oder Bromwasserstoff ab; aus Isobutylchlorid entsteht *Isobutylen*, aus Propylchlorid *Propylen* usw.[11]) Aus Dihalogeniden werden ebenso die *Diolefine* recht glatt erhalten, wenn man

[1]) Welt, B. *30*, 1495 (1897). [2]) Vaubel, B. *24*, 1685 (1891).

[3]) Harries, A. *383*, 164, 175 (1911); Harries u. Schönberg, A. *395*, 243 (1913). [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 264008 (1913).

[5]) Wallach, A. *227*, 286ff. (1885); *245*, 196 (1888); B. *40*, 603 (1907); Crossley, Soc. *85*, 1403 (1904).

[6]) Wallach, A. *239*, 3, 6, 27 (1887); Semmler und Ascher, B. *42*, 2358 (1909).

[7]) Klages, B. *37*, 1453 (1904).

[8]) Eltekow, B. *11*, 414 (1878). [9]) Eltekow, B. *13*, 2404 (1880).

[10]) Basler u. Co., D. R. P. 212901 (1909).

[11]) Senderens, C. r. *146*, 1211 (1908). — Vgl. a. Faragher u. Garner, Am. Soc. *43*, 1715 (1921); C. *1922*, I, 1292.

sie in Dampfform bei etwa 300° und etwa 15—20 mm Druck über Katalysatoren wie **Chlorbaryum, Tonerde,** Nickel- oder Bleichlorid leitet. Trimethyl-äthylenbromid liefert in guter Ausbeute *Isopren*[1]).

Auch aus β-gebromten Säuren entstehen häufig sehr glatt, und zwar schon beim Erwärmen mit **Sodalösung,** ungesättigte Verbindungen. Bromhydrotiglinsäure liefert so reines *β-Butylen*[2]):

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot COONa = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + CO_2 + NaBr$$

und *ω-Bromstyrol* erhält man am bequemsten durch Zersetzen des Zimtsäuredibromids mit Soda[3]) oder mit **Natriumacetat**[4]):

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COONa = C_6H_5 \cdot CH : CHBr + NaBr + CO_2.$$

Aus Verbindungen der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ spaltet sich Brom- (oder Chlor-)wasserstoff in den meisten Fällen so ab, daß *Propenylverbindungen* entstehen, nur etwa ein Drittel liefert *Allylverbindungen.* Bestimmte Gesetzmäßigkeiten sind noch nicht erkannt worden[5]).

Über die Gewinnung von Olefinen aus Olefindibromiden und von Diolefinen aus Diolefintetrabromiden vgl. 2. Bd., S. 301 (Red. Gruppe XV, 2).

2. Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte aus Alkoholen.

Zur Gewinnung von Olefinen aus Alkoholen bedient man sich als wasserentziehender Mittel hauptsächlich des **Chlorzinks** oder der **konzentrierten Schwefelsäure,** ein Verfahren, das besonders für die Anfangsglieder das in den Laboratorien übliche ist (*Äthylen*darstellung), während bei den höheren Homologen häufig Gemische entstehen, ja hierbei sogar Radikalverschiebungen stattfinden. Isobutylalkohol $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$ liefert bei der Einwirkung von Schwefelsäure ein Gemisch von ⅔ *Isobutylen* $(CH_3)_2 \cdot C : CH_2$ und ⅓ *β-Butylen* $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$[6]).

Eine Trennung wird bewirkt, wenn man das Gas verflüssigt mit Schwefelsäure (1 : 1) schüttelt, wobei Isobutylen gelöst, β-Butylen nicht aufgenommen wird.

An Stelle von Schwefelsäure kann auch mit Erfolg **p-Toluolsulfosäure** bei sekundären und tertiären Alkoholen verwendet werden[7]).

Eine Verschiebung der Doppelbindung wird z. B. beobachtet beim Behandeln des gewöhnlichen Gärungsamylalkohols mit Chlorzink, indem aus primär entstehendem Isopropyläthylen *Trimethyläthylen* gebildet wird:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3.$$

Da bei der genannten Reaktion neben unsymmetrischem *Methyläthyläthylen* $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C : CH_2$ (aus dem optisch aktiven Anteil des Gärungsamylalkohols) auch ein *Amylen mit normaler Kette* entsteht, so findet hierbei zugleich eine Radikalverschiebung statt[8]).

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 255519 (1913).
[2]) Pagenstecher, A. *195*, 112 (1879). [3]) Nef, A. *308*, 267 (1899).
[4]) Straus, B. *42*, 2878 (1909). [5]) Johnson und Jones, C. *1911*, I, 1827.
[6]) Konowalow, B. *13*, 2395 (1880).
[7]) Wuyts, C. *1912*, II, 1006. [8]) Kondakow, C. *1893*, I, 383.

Manche Alkohole spalten beim Erhitzen mit sehr wenig **Jod** ziemlich glatt Wasser ab; so geht tert. Amylalkohol in *Trimethyläthylen*, Cyclohexanol in *Tetrahydrobenzol* über usw.[1]). In selteneren Fällen hat **schmelzendes Kali** zum gleichen Zweck gedient, z. B. zur Überführung von ac. Tetrahydro-β-naphtol in *Δ^1-Dihydronaphtalin*[2]).

Zahlreiche Olefine lassen sich in großer Reinheit aus Alkoholen mit Hilfe von Katalysatoren bei genügend hoher Temperatur gewinnen. Besonders **Aluminiumoxyd** eignet sich hierfür vorzüglich. Leitet man die Dämpfe des Äthylalkohols bei 350° darüber, so erhält man fast glatt *Äthylen*, aus Propylalkohol bei 560° *Propylen*, aus Isobutylalkohol bei 500° *Isobutylen*[3]). Hierbei finden auch Kontaktisomerisationen statt, Isopropyläthylen geht in *Trimethyläthylen*[4]) und *Methyl-äthyläthylen* über[5]). Von anderen Kontaktsubstanzen kommen in Frage **Aluminiumsilicat**[4])[5]), Gips[6]) und **Aluminiumphosphat**[7]). Menthol geht hierdurch in *Menthen* über, Cyclohexanol in *Cyclohexen*. Auch **Infusorienerde** ist für den gleichen Zweck verwandt worden[8]).

Eine Isomerisierung der Olefine kann durch aufeinanderfolgende Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff bezw. Wasser bewirkt werden, insofern als sich bei der Addition von Jodwasserstoff oder Wasser z. B. das Jod bzw. Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom anlagert und bei der Abspaltung der Wasserstoff dem wasserstoffärmsten Kohlenstoff entnommen wird[9]) (Saytzewsche Regel). So liefert Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2$ das Jodid $(CH_3)_2CH \cdot CHJ \cdot CH_3$ und dies bei der Abspaltung von Jodwasserstoff gewöhnliches Fuselölamylen[10]) $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$.

Die genannte Regel von Saytzew verläuft aber keineswegs ohne Ausnahme, sondern sie bestimmt nur die Hauptrichtung der Abspaltung; denn zu einem kleinen Betrage wird der Wasserstoff auch wasserstoffreicheren Gruppen entzogen. So gibt t-Amyljodid (I) mit alkoholischem Kali hauptsächlich *Trimethyläthylen* (II), daneben aber auch noch ca. 6% *Methyläthyläthylen* (III)[11]):

$$\text{I } (CH_3)_2CJ \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow \text{II } (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + \text{III } CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Behandelt man Nonylmethylcarbinol $C_8H_{17} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ mit wasserabspaltenden Mitteln (60%iger Schwefelsäure), so besteht das erhaltene Olefin zu 4% aus einem *Undecylen* $CH_2 : CH \cdot C_9H_{19}$, der Rest ist das normal gebildete *Octylmethyläthylen*[12]) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{17}$.

Über die Richtung, in welcher die Abspaltung von Wasser (oder Salzsäure aus den zugehörigen Carbinolchloriden) verläuft, sind auch sonst noch Untersuchungen angestellt worden. Sind Phenylgruppen vorhanden, so

---

[1]) Hibbert, Am. Soc. *37*, 1748 (1915); C. *1915*, II, 689.
[2]) Bamberger, B. *23*, 204 (1890); Straus und Lemmel, B. *54*, 25 (1921).
[3]) Ipatiew, B. *36*, 1997 (1903). [4]) Ipatiew, B. *36*, 2004 (1903).
[5]) Senderens, C. r. *171*, 916 (1920).
[6]) Senderens, Bl. [4], *3*, 633 (1908), C. *1908*, II, 150.
[7]) Senderens, C. r. *144*, 1109 (1907); Ipatiew, C. *1908*, II, 1099.
[8]) Apolit, C. r. *172*, 1493 (1921). [9]) Saytzew, A. *179*, 300 (1875).
[10]) Flawitzky, B. *8*, 264 (1875).
[11]) Wagner, B. *21*, 1234 (1888); *27*, 1636 Anm. 2 (1894).
[12]) Thoms und Mannich, B. *36*, 2544 (1903).

wird der Wasserstoff in der Richtung des am nächsten stehenden Phenyls entnommen[1]), z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} CH \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

An Stelle der obengenannten Agentien ist für die Darstellung von Olefinen aus Alkoholen auch **sirupöse Phosphorsäure** empfohlen worden, in die man, unter Erhitzen auf 200—220°, den Alkohol (Äthyl-, Propylalkohol) eintropfen läßt, wobei in guter Ausbeute die betreffenden niederen Olefine entstehen[2]). Das Verfahren dürfte dem von Beilstein und Wiegand[3]) für Propylen empfohlenen — Verwendung von **Phosphorpentoxyd** — vorzuziehen sein.

Aus sekundärem Butylalkohol erhält man aber mit letzterem Mittel sehr reines *Butylen*[4]), und auch aus normalem Butylalkohol entsteht damit oder mit Phosphorsäure vorwiegend das Butylen $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, während aus diesem Alkohol durch Erhitzen mit **Chromphosphat, Aluminiumphosphat** oder **Tonerde** das isomere *Butylen*-1 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ sich bildet[5]). Auch für die Gewinnung ungesättigter Amine aus basischen Carbinolen eignet sich Phosphorpentoxyd. Conhydrin (aktiv) liefert beim Erhitzen damit auf 125° zwei stereoisomere *Propenylpiperidine* (*β-Coniceïne*), neben dem (inaktiven) *γ-Coniceïn*[6]).

$$\underset{\text{Conhydrin}}{C_5H_{10}N \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\beta\text{-Coniceïn}}{C_5H_{10}N \cdot CH : CH \cdot CH_3} \text{ neben } \underset{\gamma\text{-Coniceïn}}{C_5H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3}$$

Bei der Wasserabspaltung aus α,α-Dialkyl-β-ketonalkoholen durch Phosphorpentoxyd können Radikalverschiebungen eintreten[7]):

$$CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5.$$

In manchen Fällen hat sich **Phtalsäureanhydrid** als wertvolles wasserabspaltendes Mittel erwiesen; erhitzt man das ungesättigte Phytol damit in Benzollösung, so entsteht daraus *Phytadiën*[8]). Vgl. unten bei den Diolefinen. Zuweilen genügt das Einleiten von **Salzsäuregas** in die heiße benzolische Lösung, wodurch z. B. das im Gegensatz zur *trans*-Verbindung leichter wasserabspaltende *cis*-Camphylcarbinol in *Bornylencarbinol* übergeht[9]), eine Umwandlung, die auch durch Kochen mit 20%iger **Schwefelsäure** erfolgt.

Saure Salze der Schwefelsäure, wie **Natrium-** oder **Kaliumbisulfat,** sind ebenfalls häufig verwendet worden (s. w. u.). Natriumbisulfat führt β-Nitroäthylalkohol in *Nitroäthylen* über[10]).

Um Isomerisationen leicht veränderlicher Alkohole (z. B. der Terpenreihe) vorzubeugen, ist die Verwendung schwacher organischer

---

[1]) Orechoff und Konowalow, B. *45*, 861 (1912); Orechoff und Meerson, B. *45*, 1926 (1912). [2]) Newth, P. Ch. S. *17*, 147 (1901); C. *1901*, II, 177.
[3]) Beilstein und Wiegand, B. *15*, 1498 (1882).
[4]) Harries, A. *383*, 181 (1911). [5]) Gillet, C. *1920*, III, 708.
[6]) Löffler und Tschunke, B. *42*, 929 (1909).
[7]) Blaise und Herman, C. r. *146*, 1326 (1908).
[8]) Willstätter, Mayer und Hüni, A. *378*, 87 (1910).
[9]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 127855 (1902); Bredt, A. *366*, 67 (1909).
[10]) Wieland und Sakellarios, B. *52*, 899 (1919).

Säuren, z. B. der **Oxalsäure** oder der **Ameisensäure,** angezeigt[1]). So geht das Terpineol $C_{10}H_{17} \cdot OH$ (Schmp. 35°) beim Kochen mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung hauptsächlich in *Terpinolen* $C_{10}H_{16}$ über, während dies durch Schwefelsäure zu *Terpinen* isomerisiert wird. **Wasserfreie Oxalsäure** ist von M. Saytzew jun.[2]) beim Triäthylcarbinol zur Wasserabspaltung angewandt worden und später von Zelinsky und Zelikow[3]) mit gutem Erfolg bei cyclischen Alkoholen. Auch **Kaliumbisulfat** ist hier mit Vorteil anwendbar. Terpineol gibt damit bei 180—190° als Hauptprodukt *Dipenten*[4]), Borneol *Camphen*[5]). Für den Übergang des Terpineols in *Dipenten* scheint auch das Erhitzen mit **Glycolid** oder **Glycolsäure,** die gut wasserabspaltend wirken, in Frage zu kommen[6]).

Aus zahlreichen tertiären Alkoholen, die nach Grignard leicht darstellbar sind, läßt sich durch einen Überschuß des **Grignardschen Reagens** in glatter Weise Wasser abspalten, wenn man diesen von vornherein bei der Synthese anwendet. Man destilliert zu diesem Zweck den Äther von der Magnesiumverbindung ab und erhitzt das Reaktionsgemisch dann auf 100° oder höher, wobei oft ausschließlich das zugehörige Äthylen entsteht. So erhält man z. B. aus Acetophenon und 2 Mol. Magnesiumjodmethyl *Methovinylbenzol*[7]) $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$.

Für die Darstellung höhermolekularer Olefine empfiehlt es sich, den Alkohol zunächst durch Behandeln mit Palmitinsäurechlorid in den Palmitinsäureester überzuführen und diesen bei einem Drucke von 500 bis 600 mm zu destillieren, wobei er glatt zerfällt[8]):

$$\underset{\text{Palmitinsäuredodecylester}}{C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{21}} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{15}H_{31} \cdot COOH} + \underset{\text{Dodecylen}}{CH_2 : CH \cdot C_{10}H_{21}}.$$

Auch für niedere Olefine verdient das Verfahren zuweilen den Vorzug, z. B. für das *Heptylen*, da Heptylbromid mit alkoholischem Kali wesentlich *Heptyläther* bildet[9]).

Beim Vergleich der Alkohole hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sie Wasser abspalten, zeigt sich, daß von allen Alkoholen am meisten die tertiären zur Abspaltung von Wasser neigen, so daß Olefine daraus bei Operationen entstehen, bei denen Derivate der Alkohole erwartet werden. So bilden sich bei der Einwirkung von **Eisessig** auf tertiäre Alkohole bei 154° hauptsächlich *Olefine*, z. B. *Isobutylen* aus Trimethylcarbinol u. a.[10]). Erhitzt man ferner z. B. den Alkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit **Acetanhydrid und etwas Chlorzink,** so entsteht nicht der Ester, sondern das *Octylen*[11]) $CH_3 \cdot CH : \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Ähnlich mit **Acetanhydrid** und **konz. Schwefelsäure**[12]).

[1]) Wallach, A. *275*, 106 (1893); *291*, 361 (1896); *356*, 243 (1907).
[2]) M. Saytzew, J. pr. *57*, 38 (1898).
[3]) Zelinsky und Zelikow, B. *34*, 3249 (1901).
[4]) Wallach, A. *275*, 104 (1893). [5]) Wallach, A. *230*, 239 (1886).
[6]) J. D. Riedel, D. R. P. 281902 (1915).
[7]) Klages, B. *35*, 2640 (1902). [8]) Krafft, B. *16*, 3020 (1883).
[9]) Welt, B. *30*, 1495 (1897). [10]) Menschutkin, A. *197*, 204 (1879).
[11]) Masson, C. r. *132*, 483 (1901).
[12]) Henry, C. r. *144*, 552 (1907); *147*, 1260 (1908).

Für gewisse ungesättigte Verbindungen der Terpenreihe scheint besonders ein von Tschugaeff[1]) aufgefundenes Verfahren empfehlenswert, das gestattet, aus den Alkoholen ohne Umlagerungen ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Man führt zunächst den Alkohol (z. B. Menthol) durch Behandeln mit Natrium in Toluollösung in das Natriumsalz und dies durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff in das *Xanthogenat* über. Der durch Einwirkung von Jodmethyl daraus gewonnene Methylester liefert bei der trocknen Destillation glatt den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff neben Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan:

$$\underset{\text{Menthyl-xanthogensäure-methylester}}{C_{10}H_{19}O \cdot CS \cdot SCH_3} = COS + CH_3SH + \underset{\text{Menthen}}{C_{10}H_{18}}.$$

Die Xanthogenate primärer und sekundärer Alkohole sind beständig und isolierbar, die der tertiären zerfallen sofort. (Unterscheidung!)[2])

Die Abspaltung von Wasser läßt sich zuweilen weit glatter indirekt bewirken, indem man die Acetylverbindungen der Alkohole im Vakuum (oder auch unter gewöhnlichem Druck) destilliert. So liefert das Acetylderivat der Borneolcarbonsäure, im Vacuum destilliert, sofort reine *Bornylencarbonsäure*[3]).

Um Diolefine darzustellen, sind die verschiedensten Methoden in Anwendung gebracht worden. Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man z. B. aus Methyl-isopulegolacetat, das unter gewöhnlichem Druck destilliert wird, sehr reines *Methyl-menthadiën*[4]). Die Abspaltung von Wasser aus ungesättigten Alkoholen erfolgt um so leichter, je näher die Doppelbindung der Carbinolgruppe steht. Sie kann erreicht werden durch Überführung des Alkohols in das **Chlorid** (mit PCl_3) und Behandeln desselben mit Kaliumcarbonat oder besser **Kaliumacetat**, während Anilin oder Chinolin leicht verharzend wirkt[4]), ferner durch Erhitzen der ungesättigten Alkohole mit **Kaliumbisulfat** im Ölbad unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes, der den Kohlenwasserstoff überreißt[5]). So geht z. B. Methyl-3-hexen-2-ol-4 in *Methylhexadiën* über:

$$CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3.$$

Um Pinakon in *β,γ-Dimethylbutadiën* überzuführen, kann man es bei vermindertem Druck in Dampfform über auf 400° erhitzte **Tonerdestückchen** leiten[6]) (80% Ausbeute), oder man erhitzt es mit sehr wenig verdünnter **Schwefelsäure** (von 20%)[7]) bzw. dem sauren Kaliumsalz von **Naphtalindisulfosäuren**[7]). Die Abspaltung von Wasser gelingt auch, wenn man in das wasserfreie Pinakon, in Chloroform gelöst, unter starker Kühlung trocknes **Salzsäuregas** einleitet und das ausgeschiedene Chlorhydrat über **Natronkalk** destilliert[8]).

Endlich kann **Phtalsäureanhydrid** verwandt werden, mit dessen Hilfe z. B. das Pentenol $CH_2 : CH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ in *Piperylen* $CH_2 : CH \cdot CH :$

---

[1]) Tschugaeff, B. *32*, 3332 (1899). [2]) Gandurin, B. *41*, 4359 (1908).
[3]) Bredt, A. *366*, 33 (1909). [4]) Rupe und Ebert, B. *41*, 2067 (1908).
[5]) Abelmann, B. *43*, 1585 (1910).
[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 235311 (1911), 256717 (1913).
[7]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 253081 (1912), 249030 (1912).
[8]) Harries, A. *383*, 184 (1911).

$CH \cdot CH_3$ übergeht [1]). Auch das Erhitzen von Pinakon mit **Kaliumbisulfat** oder den sauer reagierenden normalen Salzen, wie **Alaun, Kupfersulfat** auf 140° u. a. genügt, um in guter Ausbeute das Diolefin zu erhalten [2]).

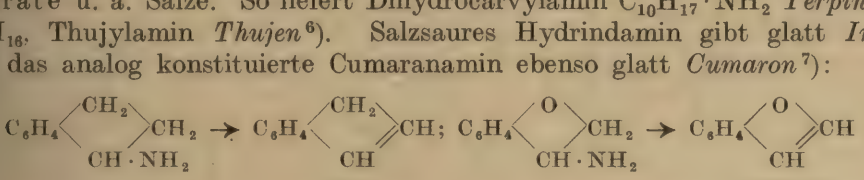
3. Kohlenwasserstoffe aus Aminen.

Eine weitere Methode zur Gewinnung olefinischer Verbindungen besteht in der Zersetzung von primären Aminen durch salpetrige Säure Erhitzt man ein Salz eines primären Amins mit Natriumnitrit, so entsteht. neben dem zu erwartenden Alkohol auch eine reichliche Menge des Olefins [3]):

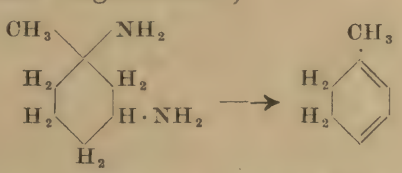
$$C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + NOOH = C_2H_5 \cdot CH : CH_2 + N_2 + 2\,H_2O.$$

Auch durch Erhitzen von Amin-nitriten oder von Aminen mit Amylnitrit lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten, so aus dem ac. Tetrahydro-β-naphtylamin, das in *Δ^1-Dihydronaphtalin* übergeht [4]).

Noch glatter vollzieht sich die Bildung ungesättigter Verbindungen bei der trocknen Destillation der Aminsalze, besonders der Chlorhydrate u. a. Salze. So liefert Dihydrocarvylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ *Terpinen* [5]) $C_{10}H_{16}$, Thujylamin *Thujen* [6]). Salzsaures Hydrindamin gibt glatt *Inden* und das analog konstituierte Cumaranamin ebenso glatt *Cumaron* [7]):



Auch die Phosphate sind gut verwendbar. Das Salz des vollständig gesättigten 1,3-Diamino-methylcyclohexans wird mit einer Ausbeute von 50% in *$\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol* umgewandelt [8]):



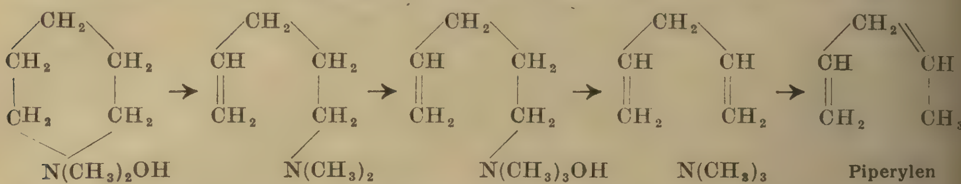
Mit den Phosphaten vollzieht sich der analoge Vorgang auch in offenen Ketten [9]).

Zu den Methoden der Gewinnung ungesättigter Verbindungen aus Aminen gehört auch die der erschöpfenden Methylierung, die, in zahlreichen Fällen angewandt, häufig zum Abbau stickstoffhaltiger, besonders heterocyclischer Verbindungen und so zur Aufklärung von deren Konstitution gedient hat. Das von A. W. Hofmann [10]) aufgefundene Verfahren, dessen Mechanismus Ladenburg [11]) richtig gedeutet hat, besteht

---

[1]) Harries und Schönberg, A. *395*, 243 (1913).
[2]) Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 246660 (1912); 250086 (1912). [3]) V. Meyer, B. *9*, 529, 535 (1876); *10*, 130 (1877).
[4]) Bamberger, B. *21*, 1115, 1117 (1888); Straus und Lemmel, B. *54*, 35 (1921). [5]) Wallach, A. *275*, 125 (1893).
[6]) Semmler, B. *25*, 3345 (1892); Wallach, A. *286*, 99 (1895).
[7]) Kipping und Hall, Soc. *77*, 469 (1900); Stoermer und König, B. *39*, 498 (1906). [8]) Harries und Antoni, A. *328*, 88 (1903).
[9]) Harries und de Osa, B. *36*, 2997 (1903).
[10]) A. W. Hofmann, B. *14*, 659 (1881). [11]) Ladenburg, B. *16*, 2058 (1883).

im wesentlichen darin, daß die betreffende Base durch Jodmethyl zunächst in das quaternäre Ammoniumjodid und dieses durch Silberoxyd in das zugehörige Hydrat übergeführt wird, welch letzteres dann bei der trockenen Destillation zerfällt. Piperidin liefert so *Trimethylamin* und *Piperylen*:



In derselben Weise wird Pyrrolidin zu *Pyrrolylen* $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$[1]) und β-Methylpyrrolidin zu *Isopren* $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$[2]) abgebaut, indem die quaternären Jodide mit Kalihydrat destilliert werden. Auch zahlreiche andere künstliche und natürliche Basen sind der gleichen Reaktion unterworfen worden, so das Coniin, das den Kohlenwasserstoff *Conylen* liefert[3]), das Tropin, das zu *Cycloheptatriën* (*Tropiliden*) abgebaut werden kann[4]), das Ecgonin, das in *Cyclo-heptatrien-carbonsäure* übergeht[5]), das Pseudopelletierin u. v. a.

Neuerdings hat die Reaktion, die übrigens auch an Aminosäuren ausgeführt ist (vgl. „Doppelte Bindung“, S. 755), technische Bedeutung gewonnen, insofern, als es gelungen ist, Diamine wie das Tetramethylendiamin und das β-Methyltetramethylendiamin zu den für die Kautschukgewinnung wichtigen Kohlenwasserstoffen *Butadiën* und *Isopren* abzubauen[6]).

Die halogenierten quaternären Ammoniumsalze, wie z. B.

$$\underset{\textstyle N(CH_3)_3Cl}{CH \cdot \overset{}{CH}} \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl \qquad \text{oder} \qquad CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$$

werden durch Erhitzen mit ätzenden Alkalien oder Kalk ebenfalls zu *Isopren* abgebaut, wobei im letzteren Falle der abgespaltene Wasserstoff (des HBr) auffallenderweise nicht dem tertiären Kohlenstoff, sondern dem primären entnommen wird[7]).

Auf dem angegebenen Wege ist auch das *Cyclo-octa-tetraën* aus dem Jodmethylat des Tetramethyldiamino-cyclo-octadiens gewonnen worden[8]).

4. Darstellung von ungesättigten Säuren aus Halogen-, Oxy- und Aminosäuren.

Gerade wie die olefinischen Kohlenwasserstoffe, so entstehen auch die ungesättigten Säuren aus Oxy- oder Halogenfettsäuren, doch sind je nach der Entfernung der betreffenden Gruppe vom Carboxyl deutliche Unterschiede vorhanden.

---

[1]) Ciamician und Magnaghi, B. *19*, 569 (1886).
[2]) W. Euler, B. *30*, 1989 (1897); J. pr. *57*, 131 (1898).
[3]) A. W. Hofmann, B. *14*, 710 (1881).
[4]) Ladenburg, A. *217*, 133 (1883); Willstätter, B. *31*, 1542 (1898).
[5]) Willstätter, B. *31*, 2498 (1898).
[6]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 231806 (1911); Harries, A *383*, 157 (1911); Willstätter und Heubner, B. *40*, 3869 (1907).
[7]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 247271 (1912).
[8]) Willstätter und Waser, B. *44*, 3442 (1911); *45*, 1464 (1912).

α-Halogenfettsäuren liefern mit Alkali in erster Linie α-Oxysäuren; ist aber das α-Kohlenstoffatom tertiär, so gelingt die Bildung ungesättigter Säuren. α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot COOH$ liefert mit 4 Mol. 25%iger Natronlauge 75% Methacrylsäure[1] $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH$. Besser als Alkali eignet sich **Chinolin**[2]) oder **Pyridin** und noch besser **Diäthylanilin,** womit α-Bromvaleriansäureester leicht *Äthyl-acrylsäureester* gibt usf.[3]). α-Bromisobuttersäureester liefert mit Chinolin leicht *Methacrylsäureester* und α-Brombuttersäureester ebenso *Crotonsäureester*[4]).

Indessen tritt hierbei zum Teil Abrückung der Doppelbindungen vom Carboxyl auf, wahrscheinlich durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff[5]):

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOR$$
$$\rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOR.$$

Die α-Oxysäuren mit normaler Kette liefern beim Erhitzen kaum ungesättigte Säuren, hauptsächlich Lactide und Aldehyde, doch gehen ihre Nitrile durch **Phosphorpentoxyd** leicht in ungesättigte Nitrile über[6]).

Dagegen werden α-Oxysäuren mit tertiärem Kohlenstoff beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in *Acrylsäuren* übergeführt, um so leichter, je größer das Molekulargewicht und je länger die Seitenkette ist[7]).

α-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH$ gibt 13% *Methacrylsäure* $CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH$, α-Oxy-α-methylbuttersäure $(C_2H_5)(CH_3) \cdot C(OH) \cdot COOH$ 18% *Tiglinsäure* und 17% *Angelicasäure* $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, α-Oxy-α-äthylbuttersäure $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot COOH$ 55% *α-Äthyl-β-methylacrylsäure* $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOH$.

Die gesättigten hydroaromatischen α-Oxysäuren, wie Cyclopentanol-1- und Cyclohexanol-1-carbonsäure-1 sind sehr viel schwerer in ungesättigte Säuren überzuführen und verhalten sich gegen die üblichen wasserabspaltenden Agentien sehr spröde. Am besten gelingt dies noch mit den Estern, die durch **Phosphorpentachlorid** oder **konz. Schwefelsäure** in *Cyclopenten-carbonester* und *Tetrahydro-benzoëester* übergehen[8]).

Die **Unter cheidung de isomeren ungesättigten Säuren** und ihre Trennung gründet sich auf ihr verschiedenes Verhalten gegen kochende verdünnte Schwefelsäure (gleiche Volumina konzentrierte Säure (1,84) und Wasser), wodurch $\Delta\beta,\gamma$-Säuren glatt in (sodaunlösliche) *Lactone* verwandelt werden, $\Delta\alpha,\beta$-Säuren unverändert bleiben[9]). In der aromatischen Reihe geht dieser Vorgang nicht so glatt vor sich[10]). Manche fette $\Delta\beta,\gamma$-Säuren werden durch Schwefelsäure nicht in Lactone, sondern in $\Delta\alpha\beta$,-Säuren umgelagert, so die Vinylessigsäure in Crotonsäure[11]):

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

[1]) Lossen und Gerlach, A. *342*, 157 (1905); vgl. Engelhorn, A. *200*, 68 (1880) und Bischoff, B. *24*, 1041 (1891). [2]) Weinig, A. *280*, 252 (1894).
[3]) Crossley und Le Sueur, Soc. *75*, 161 (1899).
[4]) Pope und Perkin jun., Soc. *99*, 762 (1911).
[5]) Rupe, Ronus und Lotz, B. *35*, 4265 (1902); Rupe, Pfeiffer und Splittgerber, B. *40*, 2813 (1907); Fichter und Gisiger, B. *42*, 4707 (1909).
[6]) Henry, C. *1898*, II, 662.
[7]) Blaise und Bagard, A. ch. [8], 11, 111, 141 (1907).
[8]) v. Auwers und Krollpfeiffer, B. *48*, 1389 (1915).
[9]) Fittig, A. *283*, 51 (1894).
[10]) Fittig, B. *27*, 2668 (1894).
[11]) Fichter und Sonneborn, B. *35*, 940 (1902).

Der Satz von Fittig[1]), daß $\Delta\alpha,\beta$-Säuren gegen kochende verd. Schwefelsäure beständig sind, bedarf insofern der Einschränkung, als solche Säuren nur dann unverändert bleiben, wenn sie eine gerade Kette enthalten. Alkyle am α- oder β-Kohlenstoffatom veranlassen die Rückverschiebung der Doppelbindung nach β-γ und somit die Bildung von Lactonen. So geht z. B. die β-Methyl-α-β-pentensäure in β-Methylvalerolacton über[2]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$$

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$$

$$O \text{———} CO$$

α-β-ungesättigte Säuren, wie z. B. α,β-Penten- und Heptensäure werden beim Erwärmen mit **Chinolin** oder **Pyridin** zum Teil in β-γ-ungesättigte Säuren umgelagert, deren Anwesenheit dann nach der Methode von Fittig nachweisbar ist[3].

Eine weitere Unterscheidung und Trennung s. S. 780.

Die β-Halogenfettsäuren spalten besonders leicht Halogenwasserstoff ab. β-Bromisobuttersäure liefert mit **Barythydrat** quantitativ *Methacrylsäure*[4]),

$$CH_3 \cdot (CH_2Br)CH \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2 :)C \cdot COOH,$$

Bromhydrotiglinsäure schon beim Kochen mit Wasser *Tiglinsäure*, während mit Soda Butylen entsteht (s. o.)[5]). Die Citrabrombrenzweinsäuren (Alkylbromäthylenbernsteinsäuren) liefern aber beim Kochen mit **Sodalösung** glatt ungesättigte Säuren[6]):

$$CH_3 \cdot CBr \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot C \cdot COOH$$

$$CH_2 \cdot COOH \qquad\qquad CH_2$$

Die β-Bromsäuren mit normaler Kette liefern beim Kochen mit Wasser als Hauptprodukt β-Oxysäuren, daneben in geringerer Menge $\Delta\beta,\gamma$-Säuren, in größerer Menge $\Delta\alpha,\beta$-Säuren.

β-Bromvaleriansäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ gibt 56,3% *β-Oxyvaleriansäure*, 11,1% *α-β-Pentensäure*, 10% *β-γ-Pentensäure*[7]).

β-Chlorpropionsäure geht beim Erhitzen mit zwei Molekeln wässeriger 10%iger Natronlauge in kürzester Zeit in *Acrylsäure* über[8]).

Die β-Oxysäuren liefern bei der **trocknen Destillation** in der Hauptsache *α-β-ungesättigte Säuren*, in geringerer Menge $\Delta\beta,\gamma$-Säuren. Auch durch Kochen mit 10%iger Natronlauge wird der gleiche Vorgang teilweise bewirkt[9]). Die Ester der β-Oxysäuren, so z. B. die leicht zugänglichen α-Alkyl- oder -Dialkyl-hydracrylsäureester liefern beim Erhitzen mit der halben Menge

---

[1]) Fittig, A. *283*, 51 (1894).
[2]) Fichter, Kiefer und Bernoulli, B. *42*, 4710 (1909).
[3]) Rupe, Ronus und Lotz, B. *35*, 4265 (1902); Rupe und Pfeiffer, B. *40*, 2813 (1907). [4]) Engelhorn, A. *200*, 68 (1880).
[5]) Pagenstecher, A. *195*, 116 (1879).
[6]) Fittig, A. *188*, 80 (1877); Ssemenoff, C. *1899*, I, 1070).
[7]) Fittig, A. *283*, 61 (1894); Mackenzie, A. *283*, 93 (1894).
[8]) Moureu, Murat und Tampier, C. r. *172*, 1267 (1921).
[9]) Fittig, A. *283*, 59, 60 (1894); Spencer, A. *283*, 78, 79 (1894).

Phosphorpentoxyd in Benzollösung in ziemlich guter Ausbeute *Δα,β-Fettsäureester*[1]):

$$\underset{\alpha\text{-Äthyl-hydracrylsäureester}}{CH_2OH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR} \rightarrow \underset{\alpha\text{-Äthyl-acrylsäureester}}{CH_2 : C(C_2H_5) \cdot COOR.}$$

Über das Verhalten der β-Oxysäuren gegen kochende verdünnte Schwefelsäure siehe unter B „Isomerisation".

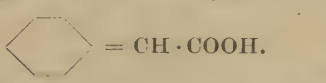
Ist bei der Abspaltung von Wasser aus β-Oxysäuren die Bildung von stereoisomeren Äthylenderivaten vorherzusehen, so müssen starke Säuren unter Umständen — wegen ihrer umlagernden Wirkung — vermieden werden. In solchen Fällen empfiehlt sich ein Gemisch von **Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid,** mit dessen Hilfe z. B. die stereoisomeren Anisylzimtsäuren

$$C_6H_5(C_6H_4OCH_3)C : CH \cdot COOH$$

aus Phenyl-anisyl-hydracrylsäureester $C_6H_5(C_6H_4OCH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOR$ darstellbar sind[2]).

Verschiedene Mittel können bei derselben Substanz zu verschiedenen ungesättigten Verbindungen führen. So liefert **Kaliumbisulfat** oder **Phosphorpentoxyd** aus der Cyclohexanolessigsäure im wesentlichen Δ^1-Cyclohexenessigsäure

während Acetanhydrid hauptsächlich $\Delta^{1(7)}$-Cyclohexenessigsäure gibt[3]):



Auch aus β-Aminosäuren entstehen unter bestimmten Bedingungen ungesättigte Säuren, nämlich beim Behandeln mit überschüssigem **Jodmethyl und Alkali.** Amino-dimethyl-bernsteinsäureanhydrid gibt so z. B. unter Abspaltung von $N(CH_3)_4J$ *Dimethylfumarsäure*[4]):

Nach diesem Verfahren der erschöpfenden Methylierung (s. S. 751) geht Tyrosin $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ über die quaternäre Ammoniumverbindung hinweg in *p-Methoxyzimtsäure* über[5]) und die sog. Jodgorgosäure (Dijodtyrosin) in *Dijod-p-methoxyzimtsäure*[6]):

[1]) Blaise und Luttringer, Bl. [3], *33*, 635, 760 (1905); Blaise und Courtot. C. r. *141*, 724 (1905); Courtot, Bl. [3], *35*, 111, 217 (1906).
[2]) R. Stoermer und E. Friderici, B. *41*, 325 (1908).
[3]) Wallach, A. *365*, 257 (1909).
[4]) Molinari, B. *33*, 1408 (1900); Willstätter, B. *35*, 591 (1902).
[5]) Körner und Menozzi, G. *11*, 550 (1881).
[6]) Wheeler und Johns, Am. *43*, 11 (1910).

Auch mit **salpetriger Säure** liefern Aminosäuren zuweilen glatt olefinische Säuren, ε-Aminocapronsäure ist so in *β-Allylpropionsäure* umgewandelt worden[1]):

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(CH_2)_3 \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH.$$

γ-Oxy- wie γ-Halogenfettsäuren bilden keine ungesättigten Säuren.

Hinsichtlich der Gewinnung ungesättigter Säuren aus Dihalogenfettsäuren durch Halogenentziehung (s. Redukt., Gr. XV, 2, 2. Bd. 301).

Über eine Darstellung doppelt ungesättigter Säuren siehe unter Nr. 7 „Anlagerung von schwefligsauren Salzen".

5. Darstellung ungesättigter Acetale, Ketone usw.

In analoger Weise wie bei Halogen- und Oxysäuren lassen sich auch bei halogenierten Acetalen, Oxyaldehyden, basischen Carbinolen Abspaltungen bewirken. So liefert z. B. β-Chlorpropionacetal beim Erhitzen mit festem Ätzkali leicht *Acroleinacetal*[2]), Aldol liefert bei vorsichtiger trockner Destillation *Crotonaldehyd*[3]) (bequeme Darstellung), β-Chloräthylmethylketon $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ beim Behandeln mit Diäthylanilin *Vinylmethylketon*[4]). *Vinylphenylketon* $CH_2 : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ gewinnt man aus seinem synthetisch leicht zugänglichen Dibromid durch Kochen mit **Jodkalium** in alkoholischer Lösung[5]).

Zur Abspaltung von Wasser aus β-Oxyketonen wird am besten wäßrige **Kalilauge** verwandt[6]).

Acrolein entsteht in großen Mengen durch Erhitzen von Glycerin mit **Glycolsäure** als wasserabspaltendem Mittel auf höhere Temperaturen[7]).

B. Isomerisation ungesättigter Verbindungen.

Umwandlungen ungesättigter Verbindungen in Isomere können außer nach den schon bei der Darstellung (S. 747 u. 753) besprochenen Methoden auch noch auf verschiedenen anderen Wegen herbeigeführt werden. So beim Durchleiten von Olefinen durch stark erhitzte Glasröhren, und zwar besonders leicht, wenn das Rohr mit **Aluminiumoxyd** gefüllt ist. Aus Isopropyläthylen entsteht bei 525—535° bis zu 80% *Trimethyläthylen* („Kontaktisomerisation")[8]).

$$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3.$$

Butylen-1 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, bei 270—280° über **Aluminiumsulfat** geleitet, geht in *Butylen*-2 $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ über[9]). Das asymmetrische

---

[1]) Wallach, A. *312*, 190 (1900). [2]) Wohl, B. *31*, 1798 (1898).
[3]) Grignard und Reif, Bl. [4], *1*, 114 (1907); C. *1907*, I, 1400; vgl. auch Delépine, C. *1909*, I, 437. [4]) Blaise und Maire, Bl. [4], *3*, 265 (1908).
[5]) Kohler, Am. *42*, 375 (1909).
[6]) Blaise und Maire, A. ch. [8], *15*, 556 (1908).
[7]) J. D. Riedel, D. R. P. 281902 (1915).
[8]) Ipatiew, B. *36*, 2006 (1903). [9]) Gillet, C. *1920*, III, 708.

Dimethylallen $(CH_3)_2 \cdot C : C : CH_2$ im Vakuum über erhitzte Tonerde geleitet, lagert sich zu fast reinem Isopren $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$ um[1]).

Erhitzen mit **Natronlauge** bewirkt bei ungesättigten Säuren eine Verschiebung der Doppelbindung von β-γ nach α-β[2]). (Genaueres s. unten: 5. Anlagerung von Wasser.) Wie Natronlauge wirkt auch **Natriumcarbonat, Alkaliacetat, Ammoniak** und die alkalisch reagierenden **fetten Amine,** auch **Piperidin,** während Anilin, Pyridin und Chinolin unwirksam sind[3]). In manchen Fällen muß man konzentriertere Lauge anwenden[4]). Für die Verschiebung der Doppelbindung bei der Umlagerung der α-Benzylcrotonsäure in *α-Benzalbuttersäure*

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : \underset{\cdot}{C} \cdot COOH \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOH \\ \qquad\qquad\quad CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

ist sogar Schmelzen mit Alkalien (bei 230°) notwendig[5]). Eine Ausnahme von der Verschiebung der Doppelbindung aus β-γ nach α-β macht die sog. Phenylisocrotonsäure (β-Benzalpropionsäure), die durch Natronlauge kaum in die $\Delta\alpha,\beta$-Säure übergeht[6]) und das Δ^2-Phenylcrotonlacton, das sogar durch alkalische Agentien aus Δ^1-Phenylcrotonlacton erhalten wird[7]). Diese Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse ist vielleicht der anziehenden Wirkung der Phenylgruppe auf die Doppelbindung zuzuschreiben.

$$\begin{array}{l} \underset{\cdot}{CH} : CH \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \underset{\cdot}{CH_2} \cdot CH : \underset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} O \end{array}$$

Durch konzentrierte **Schwefelsäure,** ja schon durch 80- oder 62%ige Säure kann aber bei ungesättigten Säuren mit verzweigten Ketten die Verschiebung in umgekehrter Richtung von α-β nach β-γ erfolgen[8]).

Man trägt zu diesem Zwecke die ungesättigte Säure tropfenweise in die 6—10fache Menge auf 0° abgekühlter Säure ein, erhitzt dann einige Stunden auf dem Wasserbade, gießt auf Eis, schüttelt mit Äther aus und behandelt die ätherische Lösung mit Bicarbonat, wobei etwa gebildetes Lacton im Äther bleibt.

Bei den untersuchten α-Alkyl-acrylsäuren wandert im allgemeinen zunächst die Δ-Bindung in die längste Kette:

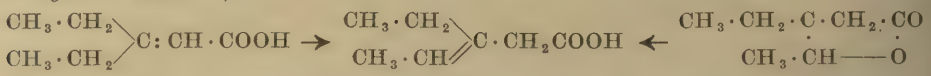
$$\underset{\alpha\text{-Äthyl-acrylsäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Tiglinsäure}}{CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH},$$

dann aber findet, wenn das γ-Kohlenstoffatom sekundär ist, auch Verschiebung und nach Anlagerung von Wasser Lactonbildung statt:

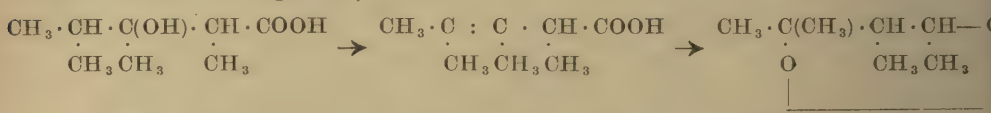
$$\underset{\alpha\text{-Propyl-acrylsäure}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}} \rightarrow \underset{\alpha\text{-Methyl-}\beta\text{-}\gamma\text{-Pentensäure}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}} \rightarrow \underset{\alpha\text{-Methyl-valerolacton}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array}}$$

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 251216 (1912).
[2]) Fittig, A. *283*, 51 (1894); B. *27*, 2677 (1894).
[3]) Thiele, A. *319*, 148 (1901).
[4]) Fichter und Latzko, J. pr. *74*, 331 (1906).
[5]) Fichter und Alber, J. pr. *74*, 332 (1906).
[6]) Fittig und Luib, A. *283*, 297 (1894).
[7]) Thiele, A. *319*, 148 (1901).
[8]) Blaise und Luttringer, C. r. *140*, 148 (1905); Bl. [3], *33*, 816 (1905).

β,β-Diäthylacrylsäure gibt so mit 62%iger Schwefelsäure schließlich *β-Äthylvalerolacton*[1]):



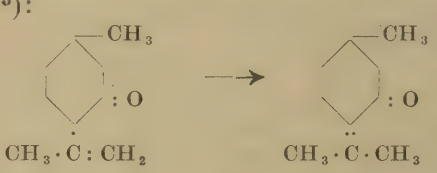
So wird es verständlich, daß zahlreiche β-Oxysäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt und verzweigten Ketten beim Kochen mit Schwefelsäure häufig nicht α,β-ungesättigte Säuren, sondern über die $\Delta\beta,\gamma$-Säuren hinweg in γ-Lactone übergehen[2]), z. B.



Die aliphatischen Allylketone und β,γ-ungesättigten cyclischen Ketone werden außerordentlich leicht, schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen mit Säuren, wie Schwefelsäure, in die isomeren $\Delta\alpha,\beta$-Ketone umgelagert. Halogenwasserstoffsäuren bewirken diese Umlagerung noch bei — 80°[4]):

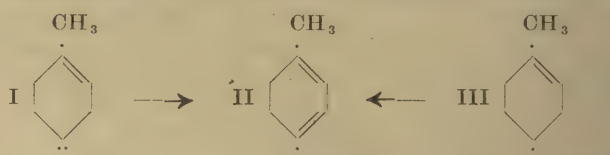
$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R.$$

Ganz analog wird Isopulegon, aber durch alkoholische Barytlauge, zu *Pulegon* umgelagert[5]):



während umgekehrt die Umlagerung von Pulegon zu *Isopulegon* erfolgt bei der Bildung des Oxims in alkalischer Lösung[6]).

Besonders häufig finden Isomerisationen in der Terpenreihe statt, und zwar unter dem Einfluß von **Mineralsäuren** oft schon in der Kälte. Als wichtigste Gesetzmäßigkeit auf diesem Gebiete scheint festzustehen, daß die Doppelbindungen, seien sie semicyclisch oder in der Seitenkette befindlich, in Berührung mit verdünnten Säuren oder unter Umständen bei höherer Temperatur in den Kern wandern. So geht z. B. Terpinolen (I) in *Terpinen* (II) über[7]), und ebenso Dipenten (III)[8]) (wie auch Pinen):



[1]) Fichter, Kiefer und Bernoulli, B. *42*, 4713 (1909).

[2]) Reformatzki, B. *28*, 2842 (1895); Pospjechoff, C. *1897*, II, 571: Reformatzki und Schischkowski, C. *1901*, I, 1196; R. und Protopopoff, C. *1901*, II, 30; Raichstein, C. *1907*, II, 1324.

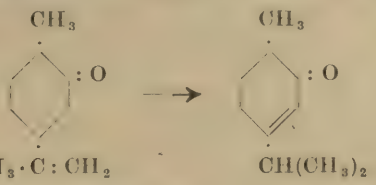
[3]) Willstätter und Hatt, A. *418*, 148 (1919).

[4]) Blaise, C. r. *138*, 636 (1904); Auwers und Hessenland, B. *41*, 1808 (1908); Wallach, A. *359*, 278 (1908).

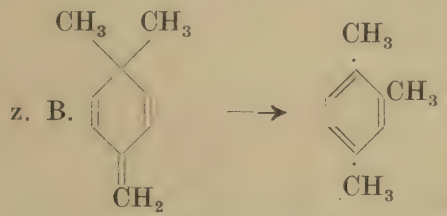
[5]) Tiemann und Schmidt, B. *30*, 29 (1897); Harries und Roeder, B. *32*, 3371 (1899). [6]) Wallach, A. *365*, 240 (1909).

[7]) Wallach, A. *239*, 24 (1887). [8]) Wallach, A. *239*, 33 (1887).

Analog wandelt sich Dihydrocarvon in *Carvenon*[1]) um usw.:



Bei *gem*-Dimethyl-semibenzolderivaten tritt gleichzeitig mit der Verschiebung der semicyclischen Bindung in den Ring eine Wanderung einer Methylgruppe ein[2]):



Die Umlagerungen der Allylbenzole in *Propenyl*derivate des Benzols gelingen nach den systematischen Untersuchungen von Ciamician und Silber[3]) sowie Eykman[4]) durch Erhitzen der Allylverbindungen mit **alkoholischem Kali,** wobei die Propenylisomeren oft quantitativ entstehen:

$$\underset{\text{Safrol}}{CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2} \rightarrow \underset{\text{Isosafrol}}{CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3}.$$

Analog werden Apiol und Methyleugenol in die *Isoverbindungen*, Methylchavicol in *Anethol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ umgewandelt; nur die Umlagerung des Eugenols (mit freiem Phenolhydroxyl) in *Isoeugenol* gelingt so nicht. Sie läßt sich indessen nach Tiemann[5]) ebenso glatt bewirken beim Ersatz des Äthylalkohols durch **Amylalkohol** nach 16—20stündigem Erhitzen auf 140°:

$$(OH)(OCH_3) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \rightarrow (OH)(OCH_3) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3.$$

Nach Angeli[6]) gelingt die angegebene Umlagerung der Allylverbindungen noch bequemer durch mehrstündiges Erhitzen mit 5% **trocknem Natriumäthylat** auf 200°. Durch Kochen mit **Piperidin** in alkoholischer Lösung lassen sich ebenfalls Bindungsverschiebungen bewirken, Δ^2-Dihydro-cinnamyliden-fluoren geht so in einen isomeren Kohlenwasserstoff über[7]).

Auch bei der Reduktion von $\Delta^{1,3}$-Styrolenen mit Natrium und Alkohol treten zuweilen analoge Verschiebungen der Doppelbindungen ein[8]), die übrigens an die Umlagerungen der $\Delta\beta$-γ-Säuren in $\Delta\alpha,\beta$-Säuren erinnern (s. oben), in denen die Doppelbindung nach dem Carboxyl zu wandert.

Eine Unterscheidung der Allyl- und Propenylisomeren liegt in dem verschiedenen Verhalten gegen Reduktionsmittel (vgl. Reduk-

---

[1]) Wallach, A. *286*, 130 (1895); vgl. besonders A. *360*, 29 (1908).
[2]) v. Auwers, A. 352, 219 (1907); v. Auwers und Ziegler, A. *425*, 217, 280 (1921). [3]) Ciamician und Silber, B. *23*, 1159, 1164 (1890).
[4]) Eykman, B. *23*, 855 (1890). [5]) Tiemann, B. *24*, 2870 (1891).
[6]) Angeli, B. *26*, Ref. 597 (1893).
[7]) Thiele und Henle, A. *347*, 310 (1906).
[8]) Klages, B. *37*, 2301 (1904).

tion, Gruppe XIII, 2, 2. Bd., 258) und gegen Mercuriacetat (vgl. Oxydation, Gruppe XV, 2, 2. Bd., 110). Nach Semmler[1]) werden Propenylkörper beim Behandeln mit konzentrierter Ameisensäure verharzt, während Allylverbindungen wenig oder nicht verändert werden. Beide Körperklassen werden durch Behandeln mit Ozon leicht in die zugehörigen Aldehyde übergeführt, die zur Unterscheidung dienen können[2]). (Vgl. Oxydation, Gruppe XVI, 12, 2. Bd., 128 und Ozonide, 3. Bd.) Zur Unterscheidung dient auch Molekularrefraktion und -dispersion[3]), ferner das Verhalten gegen Pikrinsäure, die sich nur mit Propenylderivaten verbindet[4]).

Die Propenylverbindungen liefern beim Behandeln mit Quecksilberoxyd und Jod unter Wanderung des aromatischen Restes quantitativ Aldehyde, die Allylverbindungen nicht[5]). (Vgl. hierzu 8. Addition von HOJ.)

$$\underset{\text{Anethol}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{p-Methoxy-hydratropa-aldehyd}}{CHO \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CH_3}$$

Umwandlung eines Propenylderivates in einen Aldehyd. Man trägt 15 g Quecksiberoxyd in 50 ccm Alkohol ein, setzt 10 g Anethol hinzu und dann so lange Jod (17,2 g) in Portionen von 1—2 g, bis nichts mehr verbraucht wird. Man filtriert vom Jodquecksilber ab, setzt Jodkaliumlösung zu und reinigt den ausgeschiedenen Aldehyd durch Bisulfit.

C. Erkennung, Bestimmung und Eigenschaften olefinischer Verbindungen.

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel, Formaldehyd und Farbenreagentien. (*Bestimmung des Orts der Doppelbindung.*)

Alle Oxydationen ungesättigter Gruppen sind auf Additionsreaktionen zurückzuführen, indem zuerst Hydroxyle (oder auch Sauerstoff) an die Doppelbindung addiert werden (vgl. Oxydation, Gruppe XV, 2. Bd., 106, 112, XVI, 12, 2. Bd., 127). Da die Hydroxyladditionen sich am besten mit Permanganat ausführen lassen und dies dabei binnen kurzem zu Braunstein reduziert wird, so läßt sich nach Baeyers Vorgange[6]) hierauf **ein Verfahren** basieren, **um ungesättigte Verbindungen von gesättigten zu unterscheiden.** Fast alle ungesättigten Verbindungen verraten sich so durch ihr Verhalten gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda oder Bicarbonat, während die gesättigten Verbindungen nicht entfärbend wirken. Auch andere oxydable Verbindungen, wie Aldehyde, Alkohole usw., werden viel langsamer als die ungesättigten Körper oxydiert; aromatische Verbindungen werden nicht angegriffen. Schwer lösliche Körper können in reinem Benzol oder auch in Alkohol gelöst der Reaktion unterworfen werden, wobei dann ein Vergleichsversuch mit Alkohol angestellt wird. Basen dürfen nicht in Soda-

---

[1]) Semmler, B. *41*, 2185 (1908). [2]) Semmler, B. *41*, 2751 (1908)

[3]) Eykman, B. *23*, 855 (1890).

[4]) Bruni und Tornani, G. *34*, II, 281, 474 (1904); *35*, II, 304 (1905); Thoms B. *41*, 2760 (1908).

[5]) Bougault, C. r. *130*, 1766; *131*, 42 (1900); A. ch. [7], *25*, 483 (1902).

[6]) Baeyer, A. *245*, 146 (1888).

lösung durch Permanganat auf etwaige Doppelbindungen geprüft werden, sondern nur in schwefelsaurer Lösung. So läßt z. B. die gesättigte Tropinsäure, in Schwefelsäure gelöst, Permanganat ganz unverändert, während sie dies in Sodalösung sofort entfärbt[1]).

Offenbar sind Basen in alkalischer Lösung als solche ungesättigt, in saurer Lösung aber gesättigt, indem der dreiwertige Stickstoff in den gesättigten fünfwertigen Stickstoff des Ammoniums übergeht[2]).

Ganz anders wie Permanganat wirkt eine Lösung von **Kaliumpersulfat** in Schwefelsäure, die durch Zusatz von etwas Permanganat violett gefärbt ist. Hierdurch wird auch Benzol oder z. B. Phtalsäure augenblicklich angegriffen und die Lösung entfärbt, während die reinen Paraffine keine Einwirkung zeigen. Cyclohexan wirkt zwar auch entfärbend, ist aber beständiger als Benzol. Fast ohne Einwirkung ist Bernsteinsäure, während die höheren Homologen dieser Säure, wie Adipinsäure, augenblicklich entfärben. Das Reagens ist daher zum Nachweis von Benzolderivaten nicht geeignet[3]).

Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen mit leicht angreifbarem tertiären Kohlenstoff soll aber unter Umständen auch schon in der Kälte durch Permanganat Entfärbung eintreten[4]), ein Befund, der aber von Tafel[5]) bei dem fraglichen Kohlenwasserstoff, 3-Methylpentan, nicht bestätigt wurde. Bei anderen gesättigten Verbindungen ist Ähnliches beobachtet worden. So wird das gesättigte Additionsprodukt von schwefliger Säure an Conchinin in kalter verdünnter Schwefelsäure durch Permanganat sofort angegriffen, während es gegen Brom und Jodwasserstoff beständig ist[6]). Auch Malonester gibt die Permanganat-reaktion. Andererseits ist wiederholt bei ungesättigten Verbindungen eine völlige oder fast völlige Indifferenz gegen Permanganat festgestellt worden, z. B. bei dem als Enol vorliegenden *Acetylcamphocarbonsäureester*, der auch gegen Brom beständig ist[7]), bei den noch eine Äthylenbindung enthaltenden beiden Phellandrennitriten, sowie dem β-Limonennitrosochlorid (in Acetonlösung[8])), beim *Pentamethyl-cyclopentenol*[9]) und bei der ungesättigten *Cholsäure*, die ihre Doppelbindung nur im Verhalten gegen Ozon verrät[10]) (vgl. unten Nr. 11. S. 784 und das Kapitel über Ozonide. 3. Bd.), beim Phyten[11]), beim Tetraphenyl-allen[12]) $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$, bei der $\beta\beta$-Diphenyl-acrylsäure $(C_6H_5)_2C:CH\cdot COOH$[13]), beim Verbenendibromid[14]) und vielen anderen.

Die Bestimmung des Ortes der Doppelbindung erfolgt entweder durch Oxydation (vgl. Oxydation, XV. Bd. II, S. 106, XVI, 127ff.) oder nach der Methode von Jegorow[15]), wonach zunächst die Additionsprodukte mit N_2O_4 hergestellt und diese mit starker Salzsäure im Rohr auf-

[1]) Willstätter, B. *28*, 2279 (1895). [2]) Vorländer, B. *34*, 1637 (1901).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 2496 (1900).
[4]) Zelinsky und Zelikow, B. *34*, 2865 (1901).
[5]) Tafel, B. *45*, 452 (1912).
[6]) Königs und Schönewald, B. *35*, 2981 (1902).
[7]) Brühl, B. *35*, 4032 (1902). [8]) Wallach, A. *336*, 16 (1904).
[9]) Harries und Hübner, A. *296*, 319 (1897).
[10]) Langheld, B. *41*, 1024 (1908).
[11]) Willstätter und Hocheder, A. *354*, 256 (1907).
[12]) Vorländer und Siebert, B. *39*, 1029 (1906).
[13]) Staudinger und Reber, H. c. A. *4*, 3 (1921); Rupe und Busolt, B. *40*, 4539 (1907). [14]) Blumann und Zeitschel, B. *54*, 888 (1921).
[15]) Jegorow, J. pr. *86*, 521 (1912).

gespalten werden. Undecylensäure liefert so z. B. ein Additionsprodukt, das beim Zerfall *Sebacinsäure* und *Ameisensäure* ergibt, hat also die Konstitution $CH_2 : CH(CH_2)_8COOH$, Erucasäure gibt *Nonansäure* und *Brassylsäure*, ist also $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH(CH_2)_{11} \cdot COOH$, Ricinusölsäure gibt *Heptyl-* und *Azelainsäure*, ist also $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ usf.

Nach den Untersuchungen von Nastjukow[1]) reagieren ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe mit **Formalin** und **konzentrierter Schwefelsäure** unter Bildung amorpher, unschmelzbarer und unlöslicher Verbindungen, deren Entstehung zum Nachweis cyclischer Körper mit Doppelbindungen benutzt werden kann. Man verwendet Substanz, Schwefelsäure und Formalin im Verhältnis von 1 : 1 : ½ Volumen; steigt die Ausbeute an unlöslichem Produkt bei Vorversuchen über 50%, so wird besser das Verhältnis 1 : 2 : 1 Vol. angewandt.

Nicht reagieren gesättigte aliphatische und alicyclische Verbindungen sowie aliphatische Olefine, leicht dagegen alle ungesättigten cyclischen Körper, auch Benzolkohlenwasserstoffe, also z. B. Methylcyclohexen, Menthen, Limonen, Camphen, Phellandren, Benzol, Toluol.

Die Reaktion, die besonders für technische Zwecke zur Unterscheidung der Naphta verschiedener Herkunft benutzt werden kann, läßt sich auch zur Trennung der gesättigten von den cyclischen ungesättigten Verbindungen benutzen.

Bei der Ausführung der Reaktion wird das Öl am besten in Benzin gelöst und dann mit Formaldehyd und Schwefelsäure behandelt, wobei die Formaldehydeinwirkung vollständiger verläuft und eine wiederholte Behandlung überflüssig wird[2]). Nach Herr[3]) soll Methylal dem Formaldehyd vorzuziehen sein.

Als sehr empfindliches Farbenreagens auf ungesättigte Verbindungen eignet sich das **Tetranitromethan,** das mit ihnen goldgelbe bis braunrote Lösungen gibt, während sich die Paraffine in dem farblosen Reagens farblos auflösen. Auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe geben damit gelbe bis goldgelbe Färbungen. Andererseits reagieren gewisse α,β-ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure, Crotonsäure, Fumar- und Maleïnsäure, aber auch Benzoësäure nicht mit Tetranitromethan[4]).

Darstellung von Tetranitromethan. *Man mischt unter Kühlung mit Wasser 180 g rauch. Salpetersäure (48 Bé.) mit 100 g Eisessig, fügt weiter 290 g Acetanhydrid hinzu, läßt einige Stunden in kaltem Wasser, darauf eine Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann 3—4 Std. auf 25—30°, schließlich auf 65—70°, gießt in die vierfache Menge kalten Wassers, wäscht das ausgeschiedene Tetranitromethan mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Ausbeute 28—32 g, die sich wesentlich erhöht, wenn statt der rauchenden, absolute Salpetersäure genommen wird.* [5])

2. Anlagerung von Wasserstoff.

Die Angaben über die Addition von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen finden sich bei den Reduktionsmethoden, 2. Bd., Gruppe XIII,

[1]) Nastjukow, C. *1904*, II, 1042; *1909*, II, 2052, *1911*, I, 1511.
[2]) Marcusson, Ch. Z. *33*, 729 (1911). [3]) Herr, Ch. Z. *34*, 893 (1910).
[4]) A. Werner, B. *42*, 4324 (1909); Ostromißlensky, B. *43*, 197 (1910); Fomin und Sochanski, B. *46*, 246 (1913).
[5]) Berger, C. r. *151*, 813 (1910); C. *1911*, I, 9; Chattaway, C. *1911*, I, 123.

252 zusammengestellt. Das daselbst geschilderte Verfahren, Wasserstoff bei Gegenwart von molekularem Platin bei gewöhnlicher Temperatur zu addieren, läßt sich nach Fokin[1]) benutzen, um aus der dabei verschwundenen Anzahl der Kubikzentimeter Wasserstoff die Menge der ungesättigten Verbindungen zu berechnen („Wasserstoffzahl"). Das Verfahren ist gewiß weiterer Ausarbeitung fähig. — Hinsichtlich ähnlicher Methoden vgl. H. Meyer, Bestimmung organischer Atomgruppen, 3. Aufl. 1916, 940.

3. Anlagerung von Halogenen.

(*Quantitative Bestimmung ungesättigter Verbindungen.*)

Das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Halogene, besonders die Entfärbung von Bromlösungen, wird vielfach zur Erkennung und Bestimmung solcher Substanzen herangezogen. Die Addition erfolgt meist leicht; wenn nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen, so doch im **Sonnenlicht** oder in größerer Konzentration, in manchen Fällen auch erst bei höherer Temperatur.

Die bei der Bromaddition sich zuweilen einstellenden Gleichgewichte werden wesentlich von Konzentration und Belichtung beeinflußt. α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril addiert im Dunkeln 4%, bei Belichtung 34% Brom[2]). Zuweilen wirkt Sonnenlicht geradezu hindernd bei der Bromaddition, z. B. bei der o-Nitrozimtsäure[3]).

Als Mittel zur Chloraddition kann für manche ungesättigte Verbindungen **Sulfurylchlorid** bei Gegenwart von etwas Essigsäure verwendet werden[4]), wobei dies Agens in SO_2 und Cl_2 zerfällt. So gelingt z. B. die Chlorierung des schwer Halogen aufnehmenden Tetraphenyl-äthylens.

Als Lösungsmittel für die Halogenaddition empfehlen sich **Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff** (besonders für Chlor), **Eisessig, Äther.** Auch trocknes **Chloroform** ist oft sehr zweckmäßig. Die Wahl des Lösungsmittels hängt im allgemeinen von der Löslichkeit der zu halogenierenden Substanz darin ab. **Alkohol** empfiehlt sich bei vielen Terpenen, die von Brom viel schneller angegriffen werden als Alkohol[5]), ebenso **Amylalkohol**[6]).

Um eine genau bestimmte Menge von **Chlor** anwenden zu können, bedient man sich am besten der **Darstellungsmethode** von Gräbe[7]), wonach man z. B. zu 12 g krystallisiertem Permanganat 75—80 ccm Salzsäure (1·17) zutropfen läßt, um genau 13,2 g Chlor zu erhalten.

Manche ungesättigten Verbindungen spalten selbst bei niedriger Temperatur und genügender Verdünnung sofort Halogenwasserstoff ab unter Bildung monosubstituierter Olefinderivate, so das Isobutylen $(CH_3)_2C:CH_2$, das in $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ übergeht[8]), manche *gem*-Diphenyläthylene, wie das p-Bromdiphenyl-äthylen, das in die stereoisomeren Monochlorderivate $\begin{matrix} C_6H_5 \\ BrC_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:CHCl$ übergeht[9]) u. a.

---

[1]) Fokin, C. *1908*, II, 2039. [2]) Bauer und Moser, B. *40*, 922 (1907).
[3]) Müller, A. *212*, 128 (1882).
[4]) Norris, Thomas und Brown, B. *43*, 2940 (1910).
[5]) Wallach, A. *227*, 280 (1885). [6]) Godlewski, B. *32*, 3204, Anm. (1899).
[7]) Gräbe, B. *35*, 43 und 2754 (1902).
[8]) Scheschukow, B. *16*, 1869 (1883); *17*, Ref. 412 (1884); Pogorshelski C. *1905*, II, 667. [9]) Stoermer und Simon, A. *342*, 6 (1905).

Bei vielen anderen Olefinverbindungen erfolgt aber die Aufnahme des Halogens, besonders des **Broms,** so glatt, daß aus dem Gewicht des Dibromids sich direkt die Menge des Olefins ergibt, was zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Limonen, in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, wird unter guter Kühlung so lange tropfenweise mit Brom versetzt, als noch Entfärbung eintritt, wonach sich bei längerem Stehen das *Tetrabromid* ausscheidet[1]). Zuweilen kann man mit einer normalen Bromchloroformlösung geradezu titrieren, z. B. die doppelt ungesättigten stereoisomeren Alkohole Geraniol und Nerol, die isomere Tetrabromide liefern.

Bestimmung von Nerol durch Titration. 1,54 g Nerol in 75 g Chloroform werden tropfenweise mit einer $\frac{n}{1}$-Bromlösung in Chloroform unter Eiskühlung versetzt, bis eine deutlich gelbe Farbe bestehen bleibt. Für das *Neroltetrabromid* berechnen sich 40 ccm, verbraucht werden 40,4 ccm[2]).

Über quantitative Bestimmungen durch Chlorjodaddition nach Hübl siehe weiter unten.

Bei den labilen stereoisomeren Olefinderivaten kann bei der Bromaddition zuweilen Umlagerung eintreten. So liefert Allozimtsäure-methylester bei der Bromierung in Schwefelkohlenstoff viel *Zimtsäure-methylesterdibromid* neben wenig des *Alloderivats*[3]). Über die Addition von Brom an Angelica- und Tiglinsäure vgl. Wislicenus[4]), an Crotonsäure und Isocrotonsäure vgl. C. Kolbe und Arthur Michael[5]). Umgekehrt entsteht aber auch aus Zimtsäureäthylester und Brom im Dunkeln neben dem *hochschmelzenden* auch das *niedrigschmelzende Dibromid*[6]), und die freie Zimtsäure liefert bei der Chloraddition (in CCl_4) im Dunkeln ein niedrigerschmelzendes Dichlorid, das dem im Licht entstehenden höherschmelzenden isomer ist[7]).

Allozimtsäuredibromid entsteht am besten beim Eintragen von Allozimtsäure in Brom, nicht umgekehrt, weil dann die Addition sehr rasch geht und keine Umlagerung eintritt[8]).

Die Bromierung der Zimtsäure findet am besten in ätherischer Lösung statt, da sie darin viel leichter löslich ist als in Schwefelkohlenstoff. An Maleïnsäureanhydrid addiert sich Brom am besten in trocknem Chloroform (Bildung von Isodibrombernsteinsäure), an die schwerlösliche Fumarsäure am besten in Eisessig im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (Bildung von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure[9])).

Die Addition von Brom kann als diagnostische Unterscheidung der Ketone von den tautomeren Enolen dienen. Die Enole, die so auch quantitativ bestimmt werden können, reagieren, am besten in alkoholischer Lösung mit Brom momentan, während alle unzweifelhaften gesättigten Ketone indifferent sind. Dies wurde festgestellt z. B. beim Acetyldibenzoyl-methan, beim Mesityloxyd-oxalester, Diacetbernsteinsäureester, Acetessigester, bei den Mesophenolen der Anthracenreihe u. a.[10]).

---

[1]) Wallach, A. *239*, 3 (1887).

[2]) v. Soden und Zeitschel, B. *36*, 266 (1903); v. Soden und Treff, B. *39*, 911ff. (1906). [3]) Liebermann, B. *24*, 1108 (1891).

[4]) Wislicenus, A. *272*, 98 (1893).

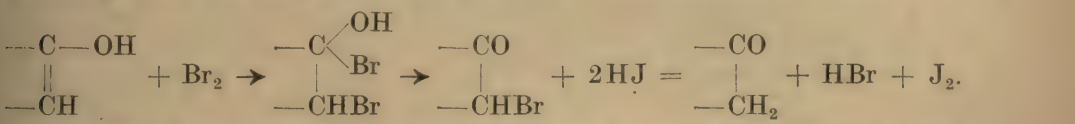
[5]) C. Kolbe, J. pr. *25*, 386, 396 (1882); Arthur Michael, J. pr. *46*, 241 (1892); H. A. Michael, J. pr. *46*, 281 (1892). [6]) Michael, B. *34*, 3660 (1901).

[7]) Liebermann und Finkenbeiner, B. *28*, 2235 (1895).

[8]) Liebermann, B. *27*, 2039 (1894). [9]) Michael, J. pr. *52*, 292ff. (1895).

[10]) K. H. Meyer, A. *379*, 37 (1911); *380*, 212, 220 (1911); *398*, 51 (1913). Vgl. auch H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbb., 3. Aufl., *1916*, 512.

Man titriert das Keto-enolgemisch mit alkoholischer Bromlösung, bis die Farbe des Broms eben bestehen bleibt. Die verbrauchte Brommenge gibt direkt die Menge des Enols an. Noch besser verfährt man, indem man zu der alkoholischen Lösung des Keto-enolgemenges alkoholische Bromlösung unbekannten Gehalts bis zum Umschag und sodann nach Entfernung des überschüssigen Broms durch alkoholische β-Naphtollösung Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert.



Auch die refraktometrische Analyse kann für solche Unterscheidungen mit Erfolg herangezogen werden[1]); sie zeigt im allgemeinen Übereinstimmung mit der Bromtitrationsmethode. Die direkte Titration wird hier für sicherer gehalten als die indirekte.

Ferner kann die Ozonidspaltung für die Entscheidung der Struktur von Enolformen gut benutzt werden; Ketonformen reagieren nicht mit Ozon. So liefert z. B. Oxale sigester hierbei *Oxalsäu e* und *Glyoxylsäure*, ist also sehr weitgehend nach de Formel $COOR \cdot C(OH) : CH \cdot COOR$ und nur untergeordnet nach der Formel $COOR \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot COOR$ enolisiert usf.[2]).

Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen $\overset{(1)}{C}H : \overset{(2)}{C}H \cdot \overset{(3)}{C}H : \overset{(4)}{C}H$ erfolgt die Addition von Brom zunächst in 1,4-Stellung und erst danach an die noch vorhandene Doppelbindung; so liefert das Butadiën $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$, unter guter Kühlung in Chloroform gelöst das Bromid[3]) $CH_2Br \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$, das 2,4 Hexadiën $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, das Dibromid[4]) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_3$. $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol addiert Brom im selben Sinne, nimmt aber nur zwei Atome Brom auf[5]). Dagegen nimmt das Diphenylbutadiën Brom in 1,2-Stellung auf unter Bildung des Dibromide $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$[6]). Die Addition von Halogen kann also auch im Gegensatz zur Wasserstoffaddition in 1,2-Stellung erfolgen. (Vgl. Reduktionsmethoden XIII, 6, S. 268, Addition von Wasserstoff an konjugierte Doppelbindungen.)

Jod addiert sich nur an sehr wenige Olefinverbindungen in glatter Weise, z. B. an Allylalkohol[7]). **Chlorjod** dagegen läßt sich an viele Verbindungen ungesättigter Natur, besonders Säuren, in so vollkommener Weise addieren, daß darauf eine quantitative Bestimmung der Doppelbindungen basiert ist (v. Hüblsche *Jodzahl*). Das Verfahren, bei dem das Chlorjod von einer vorher zu mischenden Quecksilberchlorid- und Jodlösung gemäß

$$HgCl_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCl$$

---

[1]) v. Auwers, A. *415*, 169 (1917); v. Auwers und Helene Jacobsen, A. *426*, 161 (1922).

[2]) Scheiber und Herold, A. *405*, 295 (1914); B. *46*, 1105 (1913); Scheiber und Hopfer, B. *53*, 697, 898 (1920); v. Auwers und Auffenberg, B. *51*, 1106 (1918).

[3]) Thiele, A. *308*, 339 (1899); vgl. ferner Thiele, A. *306*, 96f., 176, 201 (1899); *314*, 296 (1901); Thiele und Jehl, B. *35*, 2320 (1902).

[4]) Duden und Lemme, B. *35*, 1339 (1902).

[5]) Crossley, P. Ch. S. *20*, 160 (1904); Soc. *85*, 1403 (1904).

[6]) Straus, B. *42*, 2866 u. 2872 (1909).

[7]) Hübner und Lellmann, B. *14*, 207 (1881).

geliefert wird, kann zur Analyse der natürlichen Fette, der Wachsarten, ätherischen Öle usw. dienen, wobei die Lösungen so gewählt werden, daß die gefundene Zahl („Jodzahl") die Prozente Chlorjod angibt, die ein Fett usw. aufzunehmen vermag. Die erhaltenen Zahlen sind durchaus konstant[1]). Da das Gemisch von Jod- und Sublimatlösung wegen der Bildung von unterjodiger Säure und deren Einwirkung auf den angewandten Alkohol fortwährend seine Zusammensetzung ändert[2]), so muß gleichzeitig mit der eigentlichen Bestimmung ein blinder Versuch zur Ermittlung des Titers der Jodlösung angestellt werden.

Eine Lösung von Chlorjod in 99%igem Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff ist dagegen nahezu vollkommen stabil und der üblichen alkoholischen Jod-Sublimatlösung, auch wegen der schnelleren Addition, vorzuziehen. Die so erhaltenen Jodzahlen sind dieselben wie nach Hübl[3]). Über die Ausführung der Bestimmung nach Wijs, welcher **Jodtrichlorid** in Eisessig als Halogenüberträger benutzt, vgl. außer l. c. auch König[4]). Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Jodzahl[5]) scheinen die von Hanusch[6]) und Winkler[5]) an erster Stelle zu stehen. Ersterer benutzt an Stelle des Chlorjods das leicht darstellbare und vollkommen haltbare **Jodmonobromid,** womit sich die Addition schon in wenigen Minuten vollzieht. Letzterer verwendet Brom in Form einer mit Salzsäure versetzten Bromid-Bromatlösung als Überträger. Durch das überschüssige Brom wird aus zugesetztem Jodkalium die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt und titriert. Letztere Methode wurde z. B. bei der Untersuchung des Montanwachses angewandt[7]).

Sind der Doppelbindung „negative" Reste benachbart, so ergibt die Methode nur qualitativ, nicht quantitativ brauchbare Resultate. Maleïn- und Fumarsäure addieren nicht (vgl. weiter unten), andere Säuren nur einen gewissen Prozentsatz[8]).

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Lösungen nötig:

1. Jodlösung. Man löst 25 g Jod in 500 ccm Alkohol (96%), sowie 30 g Sublimat in 500 ccm Alkohol, mischt gleiche Teile beider Lösungen 24 Stunden vor dem Gebrauch, wonach der Titer einigermaßen konstant wird. Je wasserfreier der Alkohol, um so mehr wird die Bildung der unterjodigen Säure und deren Einwirkung auf den Alkohol vermindert.

2. Natriumthiosulfat. 25 g des Salzes werden zum Liter gelöst. Der Titer der Lösung wird in der üblichen Weise nach Volhard durch eine Bichromatlösung bestimmt, die so gestellt ist, daß jeder Kubikzentimeter von ihr = 0,01 g Jod ist (daher 3,866 g K_2Cr_2O im Liter). Der so erhaltene Titer der Thiosulfatlösung (z. B. 15,4 ccm davon = 0,2 g Jod = 20 ccm Bichromat oder 1 ccm Thiosulfat = 0,013 g Jod) wird dann als Koeffizient für Jod in Rechnung gesetzt.

3. Reines Chloroform. 4. 10%ige Jodkaliumlösung. 5. Verdünnte Stärkelösung.

---

[1]) v. Hübl, Dingl. Polyt. Journ. *253*, 281 (1884).

[2]) Vgl. van Leent, Z. anal. Ch. *43*, 661 (1904).

[3]) Wijs, B. *31*, 750 (1898); Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel *5*, 497, 1150, 1193 (1902).

[4]) König, Untersuch. landwirtschaftl. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 3. Aufl., S. 532 (1906).

[5]) Vgl. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl. *1918*, 562ff.

[6]) Hanusch, Z. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel, *1901*, 913.

[7]) Pschorr und Pfaff, B. *53*, 2147 (1920).

[8]) Gomberg, B. *35*, 1840 (1902).

Man löst 0,5—1 g Substanz in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Stöpselflasche in etwa 15 ccm Chloroform, setzt mit Hilfe einer Pipette 25 ccm der Chlorjodlösung hinzu oder soviel, daß nach 1—2 Stunden die Lösung stark braun aussieht; bei etwaiger Entfärbung noch 5 ccm der Jodlösung. Nach 12stündigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur werden mindenstens 20 ccm Jodkalilösung und 100 ccm Wasser zugefügt; eine etwaige Ausscheidung von Quecksilberjodid wird durch Jodkali wieder in Lösung gebracht. Nun titriert man durch Thiosulfat bis zur schwachen Gelbfärbung und dann nach Stärkezusatz zu Ende. Gleichzeitig führt man die Titerstellung der Chlorjodlösung mit 25 ccm davon aus. Die wirklich verbrauchte Jodmenge wird in Prozenten des Fettes usw. angegeben und stellt die Jodzahl desselben dar, die bei mittlerer Temperatur bestimmt immer gleich ausfällt.

Wie manche ungesättigte Verbindungen sich Permanganat gegenüber indifferent verhalten, so auch gegen Brom, was in zahlreichen Fällen festgestellt wurde. Diese Reaktionsunfähigkeit ist wohl in den meisten Fällen auf die Anwesenheit „negativer" Gruppen an der Doppelbindung oder auf sterische Gründe zurückzuführen, oder wohl richtiger darauf, daß die an der Doppelbindung angelagerten Gruppen, z. B. Phenylgruppen, in ihrer Häufung mehr als je eine Valenzeinheit verbrauchen, so daß keine vollwertige Doppelbindung mehr übrig bleibt und der olefinische Charakter zum Verschwinden gebracht wird. Andererseits müssen auch noch konstitutionelle Einflüsse wirksam sein, denn α-Phenyl-o-äthoxyzimtsäurenitril nimmt Brom auf[1]), während die p-Äthoxyverbindung weder Brom noch Chlor addiert. Ferner nimmt o- und p-Nitrozimtsäure Brom nur sehr schwer auf[2]), die m-Verbindung sehr leicht[3]). Über Addition und Nichtaddition sind eingehendere Untersuchungen angestellt worden[4]).

Wird diese „Negativität" durch irgendwelche Mittel beseitigt oder verringert, so tritt häufig Addition ein.

α-Phenylzimtsäure $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5)COOH$ ist unfähig, Brom aufzunehmen, doch addiert der Ester[5]), wenn auch erst beim Erwärmen. Benzalmalonsäure $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)_2$ verhält sich genau so[6]), Benzylidencyanessigsäure nimmt auch als Ester kaum Brom auf[7]), Cumarilsäure ist ebenfalls nicht zur Bromaddition befähigt.

Die „negative" Sulfonsäuregruppe kann die gleiche Reaktionsunfähigkeit hervorrufen. So nimmt Vinylsulfonanilid $CH_2 : CH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ weder Wasserstoff noch Brom auf, ebenso wie die β-Phenylsulfon-crotonsäure $CH_3 \cdot C(SO_2C_6H_5) : CH \cdot COOH$, die auch kein Brom aufnimmt[8]).

Während die Fumarsäure Brom addiert, ist die Dimethylfumarsäure dazu außerstande[9]). Diphenyläthylen ist befähigt, leicht Brom aufzunehmen; beim Tetraphenyläthylen wird die Unfähigkeit der Addition durch sterische Gründe erklärt[10]), doch nimmt dies Äthylen leicht und glatt Chlor auf[11]), das allerdings sehr locker gebunden ist. Sehr leicht erfolgt die Chloraddition

---

[1]) Bistrzycki, B. *34*, 3081 (1901). [2]) Müller, A. *212*, 128 (1882).
[3]) Reich und Köhler, B. *46*, 3732 (1913).
[4]) Bauer, B. *37*, 3317 (1907); J. pr. *72*, 201 (1905); Bauer und Moser, B. *40*, 918 (1917). [5]) Müller, B. *26*, 661 (1893).
[6]) Claisen und Crismer, A. *218*, 140 (1883).
[7]) Carrick, J. pr. *45*, 500 (1892); Liebermann, B. *28*, 143 (1895).
[8]) Autenrieth und Rudolph, B. *34*, 3470 (1901); Autenrieth, A. *259*, 341 (1890). [9]) Fittig und Kettner, A. *304*, 171 (1899).
[10]) Biltz, A. *296*, 231 (1897); Schmidlin und Escher, B. *43*, 1155 (1910).
[11]) Finkelstein, B. *43*, 1534 (1910).

an Tetraphenyl-äthylen auch durch Einwirkung von **Sulfurylchlorid** bei Gegenwart kleiner Mengen von Essigsäure[1]). Aber auch noch andere Ursachen müssen hierbei wirksam sein, denn während Cumarin sich leicht mit Brom verbindet, ist das bei einigen seiner Substitutionsprodukten nicht mehr der Fall, ohne daß hier ein Grund für die Reaktionsunfähigkeit zu ersehen wäre. 6-Nitrocumarin addiert nur schwer, 6-Aminocumarin sowie seine Acetylverbindung überhaupt kein Brom. Hier tritt nur Substitution im Benzolkern ein[2]). Zahlreiche weitere Fälle sind bekannt[3]).

4. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

Die Vereinigung der Olefine mit den Halogenwasserstoffen erfolgt verschieden leicht, am leichtesten die mit Jodwasserstoff, schwieriger die mit Brom- und Chlorwasserstoff, zweckmäßig durch Erhitzen der Olefine mit wäßrigen konzentrierten Säuren im geschlossenen Gefäß[4]). Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt Propylen leichter Halogenwasserstoff auf als Amylen, und dies leichter als Caprylen. Aber auch bei den Isomeren gleicher Zusammensetzung kann die Vereinigung verschieden leicht erfolgen; so nimmt das Hexylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ Chlorwasserstoff aus rauchender Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, das Hexylen $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH_2$ dagegen erst bei 100°, so daß die Isomeren hierdurch trennbar sind. Gerade so verhalten sich die entsprechenden Heptylene[5]).

Bei der Addition von Halogenwasserstoff nimmt vorzugsweise das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom eines Olefins das Halogenatom auf:

$$CH_2 : CH \cdot CH_3 + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3; \quad (CH_3)_2C : CH_2 + HBr = (CH_3)_2CBr \cdot CH_3$$

[Markownikowsche Regel[6])]. Halogenierte Olefine addieren das Halogen immer an das Kohlenstoffatom, das schon Halogen trägt[7]).

$$CH_2 : CHBr + HBr = CH_3 \cdot CHBr_2 \text{ [8])}$$
$$CH_2 : CHBr + HJ = CH_3 \cdot CHBrJ \text{ [9])}.$$

(Vgl. hierzu auch die Angaben über fortgesetzte Addition von Halogenwasserstoff an Acetylene, S. 818.)

Hierbei nehmen die β-Derivate, z. B. $CH_3 \cdot CCl : CH_2$, in der Kälte Bromwasserstoff viel leichter auf als die α-Verbindungen, z. B. $CH_3 \cdot CH : CHCl$, so daß sich hierdurch eine glatte Trennung der Isomeren erzielen läßt[10]).

Sind in einem Olefin die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome gleich hydrogeniert, von denen eines mit CH_3 in Verbindung steht, so tritt das

---

[1]) Norris, Thomas und Brown, B. *43*, 2949 (1910).
[2]) Struss, Dissertation Rostock 1907, Seite 6.
[3]) Vgl. z. B. Reimer, B. *13*, 745 (1880); Almström, A. *411*, 361 (1916); Straus, A. *370*, 317 (1909). [4]) Berthelot, A. *104*, 184 (1857); *115*, 115 (1860).
[5]) Schorlemmer und Morgan, A. *177*, 305 (1875); Schorlemmer, A. *166*, 177 (1873); vgl. Michael und Brunel, Am. *48*, 267 (1912); C. *1912*, II, 1767.
[6]) Markownikow, A. *153*, 256 (1870); Butlerow, A. *145*, 274 (1868).
[7]) Markownikow, A. *153*, 257 (1870).
[8]) Reboul, J. *1870*, 438. [9]) Pfaundler, Bl. [2], *1865*, 242.
[10]) Reboul, A. ch. [5], *14*, 464 (1878).

Halogen nach Saytzew-Wagner an den diesem benachbarten Kohlenstoff[1]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Übrigens verläuft die Halogenwasserstoffaddition nicht absolut eindeutig nach den Regeln von Markownikow und Saytzew-Wagner, denn an Propylen z. B. addiert sich Jodwasserstoff auch zu einem geringfügigen Betrage in der umgekehrten Weise[2]):

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J.$$

Wenn man die Reaktion sich in Eisessig abspielen läßt, so entsteht das anomale Produkt in noch größerem Betrage. So liefert Isobutylen mit einer 40%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig neben dem *t-Butylbromid* $(CH_3)_3CBr$ noch 6—7% *Isobutylbromid*[3]) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$.

Beim Allylbromid (I) geht die verschiedene Addition bei verschiedenen Temperaturen vor sich. *Trimethylenbromid* (II) bildet sich fast ausschließlich bei —16—19°[4]), bei höherer Temperatur entsteht daneben *Propylenbromid* (III)[5])

$$\text{I } CH_2Br \cdot CH : CH^2 \rightarrow \begin{cases} \text{II } CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \\ \text{III } CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{cases}$$

Bei $\Delta\alpha,\beta$-Säuren sucht das Halogen den vom Carboxyl entfernteren Ort auf, wie Erlenmeyer sen.[6]) zuerst feststellte:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH + HBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$CH_2 : CH \cdot COOH + HJ = CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

ebenso verhalten sich die β,γ-ungesättigten Säuren, während die $\Delta\gamma,\delta$-Säuren Halogenwasserstoff in der umgekehrten Weise addieren[7]):

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + HBr \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + HBr \end{array}\right\rangle CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Hinsichtlich der Benzoylacrylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$ vgl. dagegen Bougault A. ch. [8], *15*, 491 (1908).

Häufig erfolgt die Anlagerung von Bromwasserstoff schwierig in der Kälte, besser in der Wärme, z. B. bei der Dehydrocamphersäure, die mit der Säure im Rohr 10 Stunden auf 120—125° erhitzt werden muß[8]). Unter Umständen kann auch hier die Addition in verschiedener Richtung erfolgen. Bornylencarbonsäure addiert Chlor- und Bromwasserstoff in Eisessig normal, indem Brom oder Chlor in β-Stellung tritt; in wässriger Lösung erhält man dagegen eine andere (vielleicht α-halogenierte) Säure[9]). Atropasäure gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sowohl α- wie *β-Bromhydratropasäure*, bei 100° nur die β-Säure[10]).

---

[1]) Wagner und Saytzew, A. *179*, 316 (1875).
[2]) Michael und Leighton, J. pr. *60*, 446 (1899); Michael, J. pr. *60*, 348 (1899).
[3]) Ipatiew und Ogonowsky, B. *36*, 1988 (1903); Ipatiew und Dechanow. C. *1904*, II, 691. [4]) Erlenmeyer sen., A. *197*, 180 (1879).
[5]) Reboul, A. ch. [5], *14*, 487 (1878).
[6]) Erlenmeyer sen., B. *13*, 304 (1880); vgl. Fittig, B. *27*, 2661 (1894).
[7]) Fittig und Fränkel, A. *255*, 32 (1889); Messerschmidt, A. *208*, 100 (1881).
[8]) Komppa, A. *370*, 225 (1909). [9]) Bredt, A. *366*, 4, 10, 44 (1909).
[10]) Fittig und Wurster, A. *195*, 152 (1879).

Die Addition von Jodwasserstoff wird bei den hochmolekularen ungesättigten Säuren am besten durch Erhitzen in Eisessiglösung herbeigeführt. Ölsäure liefert so Monojodstearinsäure, Erucasäure die unter dem Namen *Sajodin* therapeutisch verwertete *Monojod-behensäure*[1]):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$$

Bei Kohlenwasserstoffen und Säuren mit konjugierten Doppelbindungen läßt sich der Ort der Anlagerung bisher nicht voraussehen. Cinnamylidenmalon- und -essigsäure addieren Bromwasserstoff in 1,2-Stellung, Phenylbutadiën an derselben Stelle[2]):

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH(COOH)_2$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_3$$

$\Delta\alpha,\beta$-Ketone addieren Bromwasserstoff unter Bildung von β-Bromalkylketonen[3]), $\Delta\beta,\gamma$-Ketone in derselben Richtung, da Allylketone Hydrobromide liefern, welche durch Alkalien in Propenylketone übergehen[4]):

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH_2 \cdot CO \cdot R.$$

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Ketone und andere ungesättigte Verbindungen kann die Bildung verschiedenartiger Additionsprodukte stattfinden, die sich durch verschiedene Bildungsgeschwindigkeit, Farbe und verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Haftfestigkeit des Halogenwasserstoffs unterscheiden. Ein und dasselbe Keton kann also mit der gleichen Säure sich zu isomeren Additionsprodukten verbinden. So existieren ein orangegefärbtes und ein weißes *Monohydrobromid des Dibenzalacetons* und ein rotes und ein weißes *Dihydrobromid* desselben Ketons[5]). Die farbigen Derivate dürften Halogenwasserstoff nicht an die Doppelbindungen angelagert enthalten.

Einige Terpenkohlenwasserstoffe bilden mit Salzsäure und Bromwasserstoff besonders in ätherischer oder Eisessiglösung — diese Mischung eignet sich auch sonst besonders zu Anlagerungszwecken — gut krystallisierende Derivate, die sich geradezu zur Abscheidung (auch technisch) eignen. So das Sylvestren $C_{10}H_{16}$, das in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas ein beim Abkühlen sich ausscheidendes *Dichlorhydrat* $C_{10}H_{18}Cl_2$ liefert[6]), ebenso das Cadinen $C_{15}H_{24}$. Carvestren $C_{10}H_{16}$ gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff ein Dibromhydrat, das durch Destillation mit Chinolin den Kohlenwasserstoff zurückbildet[7]), während das Sylvestren- und Cadinendichlorhydrat die Rückbildung durch Anilin oder Natriumacetat zuläßt[8]).

Gewisse bicyclische Systeme der Terpenreihe erleiden aber durch Salzsäure Ringsprengungen, so daß die Aufnahme von Halogenwasserstoff hier nicht unbedingt auf Doppelbindungen hinweist. Pinen liefert z. B. Dipentendihydrochlorid[9]).

---

[1]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 180087 (1907).
[2]) Riiber, B. *44*, 2976 (1911).
[3]) Maire, Bl. [4], *3*, 280 (1908).
[4]) Blaise, C. r. *138*, 284, 636 (1904).
[5]) Vorländer nebst Schülern, B. *36*, 1470, 3528 (1903); B. *37*, 1644, 3364 (1904); A. *341*, 1 (1905).
[6]) Wallach, A. *230*, 241 (1885); A. *239*, 25 (1887).
[7]) Baeyer, B. *27*, 3489 (1894).
[8]) Wallach, A. *238*, 80 (1887); *271*, 297 (1892).
[9]) Berthelot, J. *1852*, 622; Flawitzky, C. *1880*, 757; Wallach, A. *239*, 8 (1887).

5. Anlagerung von Wasser (einschließlich Schwefelsäure und organische Säuren).

Die Addition von Wasser an Olefine erfolgt unter dem Einfluß verschiedener Agentien verschieden leicht, am leichtesten durch Säuren, die intermediär Additionsprodukte vom Typus der Halogenwasserstoffanlagerungen bilden. **Konzentrierte** oder mäßig konzentrierte **Schwefelsäure** liefert so zunächst *Alkylschwefelsäuren*, die beim Kochen mit Wasser unter Bildung von *Alkoholen* zerfallen:

$$CH_2 : CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH_2O \cdot SO_3H + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + H_2SO_4$$
$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH(OSO_3H) \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$
$$(CH_3)_2C : CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2C(OSO_3H) \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_3$$

Mit Ausnahme des Äthylens bilden sich stets *sekundäre* oder *tertiäre Alkohole*[1]). Äthylen wird von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbiert, rasch aber beim Erwärmen auf 160—175° und leicht von rauchender Säure.

Die Addition kann bei symmetrisch substituierten Olefinen in zwei Richtungen erfolgen; so liefert das Mannithexen (Hexen-2) neben viel *Hexanol-2* auch etwas *Hexanol-3*[2])

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3 \\ \searrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{cases}$$

Manche Olefine werden schon von verdünnterer Schwefelsäure aufgenommen wie das Isobutylen[3]), und es sind hinsichtlich der Additionsfähigkeit zuweilen solche Unterschiede vorhanden, daß man diese zur Trennung von Isomeren benutzen kann. Von den aus Isoamylalkohol entstehenden Amylenen Isopropyl-äthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2$ und Methyläthyl-äthylen $(C_2H_5)(CH_3)C : CH_2$ wird beim Schütteln des Gemisches mit Schwefelsäure (1 Vol. Wasser, 2 Vol. Säure) letzteres leicht gelöst, ersteres bleibt ungelöst[4]).

Auch bei den ungesättigten Alkoholen der Terpenreihe sind (hinsichtlich der Stellung der Doppelbindung zur Carbinolgruppe) solche Unterschiede in der Additionsfähigkeit vorhanden, daß sich darauf eine Trennung von Isomeren gründen läßt, z. B. bei den verschiedenen Menthenolen[5]). Besonders leicht findet die Wasseranlagerung (beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure) statt, wenn die Doppelbindung der Seitenkette angehört[6]).

Die ungesättigten Säuren addieren in gleicher Weise Schwefelsäure und spalten sie unter Bildung von Oxysäuren wieder ab; Ölsäure und Elaidinsäure liefern *Oxystearin-schwefelsäure*, die rasch beim Kochen in die gleiche *Oxystearinsäure* übergehen[7]).

Ähnlich wie durch Schwefelsäure können auch unter dem Einfluß von verdünnter **Salpetersäure** Olefine gelöst und beim Destillieren der neu-

[1]) Berthelot, A. ch. [3], *43*, 391 (1855); Butlerow und Goriainow, A. *169*, 147 (1873).

[2]) Michael und Hartman, B. *39*, 2149 (1906); das angewandte Hexen war allerdings nicht ganz einheitlich. [3]) Butlerow, A. *180*, 247 (1876).

[4]) Wischnegradsky, A. *190*, 354 (1878).

[5]) Wallach, A. *356*, 218 (1907); *360*, 101 (1808). Vgl. Wallach, Terpene und Campher *1909*, 58. [6]) Wallach, A. *360*, 102 (1908).

[7]) Sabanejew, B. *19*, Ref. 239 (1886); Saytzew, J. pr. *35*, 369 (1887); Tscherbakow und Saytzew, J. pr. *57*, 29 (1898).

tralisierten Flüssigkeit in Alkohole umgewandelt werden. Nach diesem Verfahren bildet sich leicht *Trimethylcarbinol* aus Isobutylen[1]).

Durch Einwirkung von **Alkalien** läßt sich bei ungesättigten Säuren eine Wasseranlagerung bewirken oder ist wenigstens vielfach intermediär anzunehmen. Acrylsäure gibt beim Erhitzen mit Natronlauge *Hydracrylsäure*[2]). $CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O = CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

$\Delta\beta,\gamma$-Säuren gehen bei 10—20stündigem Kochen mit 10 Molekeln Natriumhydroxyd in 10%iger Lösung zum großen Teil in $\Delta\alpha,\beta$-Säuren über, wobei intermediär *β-Oxysäuren* entstehen.

$$R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$$

Die Umlagerung wird aber nie vollständig, da ein Gleichgewichtszustand eintritt zwischen den drei Säuren. $\Delta\gamma,\delta$-Säuren addieren mit Natronlauge kein Wasser[3]).

Die Phenyl-β-γ-crotonsäure lagert sich mit Natronlauge nur spurenweise in die α,β-Säure um, die Phenyl-β-γ-pentensäure aber wieder sehr leicht[4]).

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Methylenmalonester addiert schon bei der Verseifung mit Kali Wasser[5]), und ebenso Benzalmalonester bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali[6]). Die doppelt ungesättigte Linolsäure nimmt, wenn auch in unvollkommener Weise beim Erhitzen mit Alkalien Wasser auf[7]).

Die Anlagerung von Wasser an ungesättigte Säuren kann auch durch **ultraviolettes Licht** erfolgen, doch ist sie bisher nur in der Fettreihe beobachtet worden. So geht Crotonsäure (als Natriumsalz) in wässeriger Lösung bis zu 24% in *β-Oxybuttersäure* über[8]).

Einige ungesättigte Amine nehmen unter dem Einfluß von Schwefelsäure Wasser auf und gehen in *Oxybasen* über, Allylpropylamin liefert so *Oxydipropylamin*[9]):

$$C_3H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \rightarrow C_3H_7 \cdot NH \cdot C_3H_6 \cdot OH.$$

Bei der Darstellung des aliphatischen Menthonylamins aus Menthonitril durch Reduktion entsteht gleichzeitig *Oxyhydro-menthonylamin* (*Oxydecylenamin*)[10]):

$$C_9H_{17} \cdot CN \rightarrow C_{10}H_{19} \cdot NH_2 \text{ und } C_{10}H_{20}(OH) \cdot NH_2.$$

Auch unter dem Einfluß **organischer Säuren** findet Addition von Wasser statt, indem sich diese zunächst unter Bildung von Estern anlagern. Erhitzt man Heptylen mit **Essigsäure** auf 300°, so entsteht *Heptylacetat*[11]). Kocht man Olefine mit einer wäßrigen **Oxalsäurelösung,** so findet allmählich Hydratation statt:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

---

[1]) Butlerow, A. *180*, 246 (1876).
[2]) E. Erlenmeyer sen., A. *191*, 281 (1878); Linnemann, B. *8*, 1095 (1875).
[3]) Fittig, A. *283*, 51 (1894); B. *27*, 2677 (1894).
[4]) Fittig, A. *283*, 55 (1894). [5]) Zelinsky, B. *22*, 3294 (1889).
[6]) Blank, B. *28*, 145 (1895).
[7]) G. Schicht, A.-G. und A. Grün, D. R. P. 287660 (1915).
[8]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1786 (1914).
[9]) Liebermann und Paal, B. *16*, 531 (1883).
[10]) Wallach, A. *278*, 315 (1894).
[11]) Béhal und Desgrez, C. r. *114*, 676 (1892).

Andere Säuren wirken bei bloßem Kochen schwächer; Propyläthylen und Diisobutyläthylen lassen sich selbst bei 200° nicht hydratisieren[1]).

Besser verläuft die Addition organischer Säuren **bei Gegenwart von Chlorzink.** Man läßt dazu unter Verwendung von 3—5 g Chlorzink auf 25 g Kohlenwasserstoff molekulare Mengen des letzteren und der organischen Säure 20 Stunden bei 20° aufeinander einwirken[2]):

$$(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOH = (CH_3)_2C(OCO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Die Ausbeuten betragen 20% und mehr.

Ganz besonders empfehlenswert ist das über den Ester hinweggehende Verfahren der Hydratation von Bertram[3]), das in vielen Fällen sehr glatt zum Ziele führt und in der Einwirkung von **Eisessig und 50%iger Schwefelsäure** besteht.

Isobornylacetat aus Camphen. Man erhitzt 100 g Camphen mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g 50%iger Schwefelsäure einige Stunden auf 50—60° und erhält *Isobornylacetat*. Nach diesem Verfahren, das auch bei anderen Kohlenwasserstoffen mit den gleichen Mengen ausgeführt wird, lassen sich viele ungesättigte Verbindungen in Ester von Alkoholen überführen, z. B. das Pinolen[4]). Das Verfahren wird vielfach geradezu zum Nachweis von Substanzen olefinischer Natur benutzt. Das schwer zu identifizierende Caryophyllen führt man nach Bertram-Walbaum in das krystallinische Caryophyllenhydrat über, dessen Derivate charakteristische Schmelzpunkte haben[5]).

Über Wasseranlagerung mittels Eisessig, Acetanhydrid und Benzolsulfosäure vgl. Barbier und Grignard, Bl. [4], *5*, 512 (1909).

Auf dem Prinzip der Anlagerung von organischen Säuren beruht die künstliche Darstellung des Camphers aus Pinen (Terpentinöl). Bouchardat und Lafont[6]) haben gefunden, daß Terpentinöl durch langes Erhitzen mit gewöhnlichen Säuren (z. B. Benzoësäure) in *Borneolester* übergeht. Das bei der Verseifung entstehende Borneol wird dann zu Campher oxydiert. Ganz besonders leicht erfolgt die Bildung des *Borneol-trichloracetats* aus Pinen und Trichloressigsäure[7]).

Pinen Borneol

Technisch wird Pinen (amerikanisches Terpentinöl) z. B. mit wasserfreier Oxalsäure auf Temperaturen über 100° erhitzt; man zerlegt den entstandenen Ester durch Kalk und oxydiert das *Borneol* durch Bichromat-Schwefelsäure. 350 g Pinen liefern 100 g *Campher*[8]).

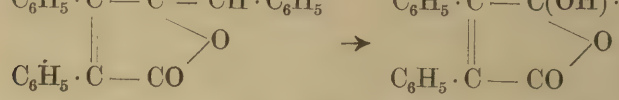
[1]) Miklaschewsky, B. *24*, Ref. 269 (1891).
[2]) Kondakow, J. pr. *48*, 479 (1893).
[3]) Bertram, D. R. P. 67255 (1893); Bertram und Walbaum, J. pr. *49*, 7 (1894).
[4]) Aschan, B. *40*, 2752 (1907).
[5]) Wallach und Walker, A. *271*, 288 (1892).
[6]) Bouchardat und Lafont, A. ch. [6], *9*, 507 (1886); *15*, 145 (1888); C. r. *113*, 551 (1891); *118*, 249 (1894); *125*, 111 (1897).
[7]) Reychler, B. *29*, 696 (1896); Wagner und Ertschikowsky, B. *32*, 2306 Anm. (1899).
[8]) The Ampère Electro-chem. Company, D. R. P. 134553 (1902).

In selteneren Fällen gelingt auch eine Hydratation direkt durch Erhitzen mit Wasser; so liefert Acroleïn beim Erhitzen damit auf 100° *Hydracrylaldehyd*[1]) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Über Ringsprengungen durch Wasseranlagerung vgl. Wallach[2]).

6. Anlagerung von Salpetersäure.

Im allgemeinen sind Anlagerungsprodukte von $NO_2 \cdot OH$ an ungesättigte Verbindungen bisher nur selten beobachtet worden, doch scheint es, als ob sie unter bestimmten Bedingungen auch bei einfachen Olefinen erhalten werden können. Das sog. *Oxy-nitro-benzyldiphenyl-maleïd* aus Benzal-diphenyl-maleïd



entsteht durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die Benzollösung des letzteren[3]). Das schon länger bekannte analog gebaute *Oxynitrobenzylphtalimidin* kann in der gleichen Weise, oder mit Hilfe von Untersalpetersäure erhalten werden[4])

Behandelt man Äthylen mit Nitriersäure, so entsteht neben Glycoldinitrat *β-Nitro-äthylnitrat*, der Salpetersäureester des β-Nitro-äthylalkohols

$$CH_2 : CH_2 + NO_2 \cdot OH = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot NO_2.$$

Ohne die Gegenwart von Schwefelsäure wird der Nitroalkohol weiter oxydiert. *α,α*-Diphenyläthylen lagert dagegen mit größter Leichtigkeit Salpetersäure an:

$$(C_6H_5)_2 \cdot C : CH_2 + NO_2OH = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2.$$

Oft verlieren die Additionsprodukte intramolekular Wasser unter Bildung von *Nitroäthylenen*. So entsteht aus Trimethyläthylen *Nitro-i-amylen*[5]):

$$(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C : C(NO_2) \cdot CH_3.$$

Ähnlich nimmt Phenanthren an der olefinischen Doppelbindung $NO_2 \cdot OH$ auf, aber unter sofortiger Bildung eines Äthers[5]).

Das aus dem obigen Diphenyl-nitro-äthylalkohol hervorgehende Diphenylnitroäthylen addiert nochmals $NO_2 \cdot OH$ unter Bildung von *α,α-Diphenyl-β,β-dinitro-äthylalkohol*, der unter Wasserverlust *Diphenyl-dinitroäthylen* liefert[6]):

$$(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(NO_2)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C : C(NO_2)_2.$$

7. Anlagerung von schwefligsauren Salzen und schwefliger Säure.

Die schweflige Säure und ihre Salze lassen sich an die verschiedensten ungesättigten Verbindungen addieren, an Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone und Basen, zuweilen auch an Kohlenwasserstoffe.

---

[1]) Nef, A. *335*, 219 (1904). [2]) Wallach, A. *360*, 84ff. (1908).
[3]) Cohn, B. *24*, 3866 (1891). [4]) Gabriel, B. *18*, 2442 (1885).
[5]) Wieland und Sakellarios, B. *53*, 201 (1920); Wieland und Rahn, B. *54*, 1770 (1921). [6]) Anschütz und Hilbert, B. *54*, 1857 (1921).

Die Auffassung der Additionsprodukte von schwefliger Säure und von Bisulfiten an Doppelbindungen dürfte sich wohl entsprechend der Auffassung der Bisulfitanlagerungsprodukte an Aldehyde und Ketone als Schwefligsäureester modifizieren. Wie man hiernach die Aldehydbisulfite besser nach der Formel $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$ konstituiert annimmt (weil sie leicht mit Cyankalium unter Bildung von Nitrilen reagieren), um sie von den damit nicht reagierenden Oxy-sulfosäuren $R \cdot CH(OH) \cdot SO_2 \cdot ONa$ zu unterscheiden, so dürfte eine solche Isomerie auch bei den C—C-additionsprodukten anzunehmen sein, da hier eine ähnliche Verschiedenheit in der Reaktion mit Cyankalium zu beobachten ist[1]).

Die Addition erfolgt nicht bloß an α-β-ungesättigte Verbindungen, bei diesen aber vorzugsweise und dann wohl immer so, daß der schwefelhaltige Rest an das von der sauerstoffhaltigen Gruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt.

Von Alkoholen nimmt der Allylalkohol beim Kochen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbisulfit die Elemente der schwefligen Säure auf und bildet *oxypropan-sulfonsaures Kalium*[2]) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3K$. Der Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$ gibt bei 8stündigem Kochen mit Natriumbisulfit eine weiße, zerfließliche Natriumbisulfitverbindung, Geraniol und Citronellol addieren ebenso, ersteres zwei Moleküle Natriumbisulfit an beide Doppelbindungen[3]) (weiße, zerfließliche Salze).

Ungesättigte Säuren addieren häufig schweflige Säure. Einzelne Säuren reagieren schon rasch in der Kälte, rascher erfolgt meist die Anlagerung des Bisulfits in der Wärme. Cyclogeraniumsäure, Undecylensäure, Ölsäure addieren nicht, wohl weil die Doppelbindung nicht dem Carboxyl konjugiert ist. Man kann das Verhalten der $\Delta\alpha,\beta$-Säuren gegen Sulfite benutzen, um solche Säuren von gesättigten zu trennen, z. B. Zimtsäure von Benzoësäure, Protocatechusäure von Kaffeesäure usf.[4]). Kocht man Zimtsäure mit einer Molekel neutralem Sulfit K_2SO_3 in wäßriger Lösung, so erhält man (nach 12 Stunden) beim Ansäuern mit Essigsäure das saure Kaliumsalz der *Phenyl-sulfopropionsäure* krystallinisch ausgeschieden. Die (aus dem Bleisalz gewonnene) freie Säure $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot COOH$ läßt sich mit konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen; beim Erhitzen mit Alkali wird glatt Zimtsäure zurückgebildet[5]).

Ebenso addiert sich an Fumar- und Maleïnsäure Kaliumsulfit, indem *sulfobernsteinsaures Kalium* entsteht, das beim Erhitzen mit Kalihydrat bis zum Schmelzen Fumarsäure regeneriert[6]). Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure liefern mit Kaliumsulfit untereinander identische *Sulfo-brenzweinsäuren*[7]).

Besonders wichtig ist das Verhalten der Sulfite und Bisulfite gegen ungesättigte Aldehyde. Acroleïn geht durch Natriumbisulfit unter starker

[1]) Knoevenagel und Lange, B. *37*, 4059 (1904); Reinking, Dehnel und Labhardt, B. *38*, 1069 (1905); Bucherer und Schenkel, B. *41*, 411 (1908); Kalb, B. *42*, 3653 (1909).

[2]) M. Müller, B. *6*, 1442 (1873); Marckwald und Frahne, B. *31*, 1864 (1898).

[3]) Labbé, Bl. [3], *21*, 1077 (1899).

[4]) Bougault und Mouchel-la Fosse, C. r. *156*, 396 (1913).

[5]) Strecker und Valet, A. *154*, 63 (1870); Labbé, Bl. [3], *21*, 1077 (1899): C. 1900, I, 258. [6]) Messel, A. *157*, 15 (1871).

[7]) Wieland, A. *157*, 34 (1871).

Erwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine Sulfonsäure der Bisulfitverbindung $CH_2(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$ über, aus der Säuren wie Alkalien den einen Rest unter Bildung der *Propionaldehyd-sulfosäure* $SO_3Na \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ abspalten[1]). Ebenso bildet Crotonaldehyd eine *Butanol-disulfosäure* $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3H$, die schon beim Einleiten von Wasserdampf *Butyraldehyd-sulfosäure* $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ liefert[2]). Anderseits scheint der Eintritt eines Radikals in die α-Stellung die Anlagerung einer zweiten Bisulfitmolekel zu verhindern, denn die α-Alkylacroleïne liefern nach Sommelet[3]) nur normale Bisulfitverbindungen.

Zimtaldehyd gibt beim Schütteln mit kalter konzentrierter Natriumbisulfitlösung die normale, schwer lösliche Doppelverbindung $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot SO_3Na$, die beim Kochen mit Wasser zerlegt wird in *Zimtaldehyd* und die *Hydrosulfosäure der Bisulfitverbindung*[4]):

$$2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot SO_3Na = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO + C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3Na$$

Beim Kochen mit überschüssigem Bisulfit entsteht sogleich letztere Verbindung, die durch Alkali wieder in *Zimtaldehyd*, durch verdünnte Schwefelsäure aber nur in die lösliche *Zimtaldehyd-hydrosulfonsäure* $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ umgewandelt wird (Heusler).

Diese Doppeladditionsprodukte kann man mit Vorteil zur Darstellung gewisser zweifach ungesättigter Säuren benützen. Man kondensiert sie mit saurem Kaliummalonat und behandelt die Kondensationsprodukte mit Kali:

$$C_6H_5 \cdot CH(SO_3K) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)O \cdot SO_2K + \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}} \cdot COOK =$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle O \cdot SO_2K}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOK + CO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Cinnamenylacrylsäure}}{C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH}$$

In ähnlicher Weise kann man *Vinylacrylsäure* und besonders gut (aus Crotonaldehyd-bisulfit) *Sorbinsäure* darstellen[5]).

Besonders gut erfolgt die Anlagerung an die Äthylenbindung, wenn man nicht Bisulfit, sondern neutrales Sulfit bei Gegenwart von Bicarbonat oder Natriumsulfit z. B. auf Zimtaldehyd einwirken läßt oder durch Einleiten von Kohlensäure das freiwerdende Alkali abstumpft. Aus der Lösung kann man durch Natronlauge aber nur 75% an Zimtaldehyd wiedergewinnen. Möglicherweise entstehen dabei isomere Hydrosulfonsäuren[6]).

Von besonderer Bedeutung war die Untersuchung dieser Verhältnisse bei den sonst so ähnlichen Aldehyden Citral und Citronellal.

Das einfach ungesättigte Citronellal wird durch freie schweflige Säure weitgehend verändert. Die normale Bisulfitverbindung entsteht nur, wenn man Citronellal mit gewöhnlicher Bisulfitlauge, die durch Hindurchsaugen von Luft von freiem Schwefeldioxyd befreit ist, unter Zusatz von Eis schüttelt oder auch durch eine konzentrierte Lösung von Natriumsulfit bei Gegenwart von nicht zu großen Mengen Natriumbicarbonat

$$CH_2 : C(CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3Na.$$

---

[1]) M. Müller, B. *6*, 1442 (1873). [2]) Haubner, M. *12*, 546 (1891).
[3]) Sommelet, A. ch. [8], *9*, 566—570 (1906).
[4]) Heusler, B. *24*, 1805 (1891). [5]) Nottbohm, A. *412*, 49 (1916).
[6]) Tiemann, B. *31*, 3304 (1898).

Diese Verbindung wird schon durch Soda oder Alkali quantitativ gespalten. Die *Hydrosulfonsäure* dieser Bisulfitverbindung entsteht sehr leicht, wenn man letztere oder freies Citronellal mit überschüssigem Natriumbisulfit, welches etwas Sulfit enthält, erwärmt, als äußerst zerfließliches Natriumsalz der Formel $C_9H_{18}(SO_3Na)\cdot CHOH\cdot SO_3Na$. Verdünnte Lauge spaltet hieraus den an die Aldehydgruppe gebundenen Bisulfitrest ab unter Bildung der *Citronellal-hydrosulfonsäure* $C_9H_{18}(SO_3Na)\cdot CHO$, aus der selbst in der Siedehitze durch Natron kein Citronellal mehr zurückgebildet wird[1]).

Das doppelt ungesättigte Citral gibt zunächst sehr rasch die normale Bisulfitverbindung beim Schütteln mit Bisulfit, welches etwas freie Essigsäure enthält (oder mit $Na_2SO_3\cdot 7\,H_2O$ und etwas mehr als 1 Mol. Eisessig). Sie wird durch Soda oder Natronlauge mit einem Verlust von 10—15% wieder in Citral übergeführt. Behandelt man sie mit überschüssigem Bisulfit, welches dauernd saure Reaktion behalten muß, bei etwas erhöhter Temperatur mehrere Stunden, so bildet sich quantitativ die *stabile Dihydrosulfonsäure des Citrals* $C_9H_{17}(SO_3Na)_2\cdot CHO$, die durch Alkali auch bei 100° noch nicht zersetzt wird[2]). Schüttelt man Citral mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumsulfit und sorgt dafür, daß das frei werdende Alkali

$$C_9H_{15}\cdot CHO + 2\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2\cdot CHO + 2\,NaOH$$

durch Essigsäure oder eine ausreichende Menge von Natriumbicarbonat oder anderem abgestumpft wird, so erhält man das Salz der *labilen Citraldihydro-sulfonsäure*, das durch Alkali quantitativ in Citral und Natriumsulfit gespalten wird[3]). Unter den letztgenannten Umständen wird Citronellal gar nicht angegriffen, was eine glatte Trennung beider Aldehyde ermöglicht[4]).

Auch ungesättigte Ketone vereinigen sich ebenfalls zuweilen mit Natriumbisulfit. Mesityloxyd wird davon allmählich gelöst zu *Isobutylmethylketonsulfosäure* $(CH_3)_2C(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, woraus konzentrierte Natronlauge das Mesityloxyd zurückbildet. Ebenso vereinigt sich Phoron, aber viel langsamer, damit unter Bildung von *Di-isobutylketon-disulfosäure*[5])

$$(CH_3)_2C(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(SO_3Na)(CH_3)_2.$$

Auch wäßrige schweflige Säure addiert sich an viele α-β-ungesättigte Ketone, so an 1,3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5, an Carvon, an Äthylidenacetessigester, an Benzylidenaceton, an Zimtaldehyd, Mesityloxyd, Phoron und viele andere. Leicht gelingt auch die Addition mit Natriumbisulfit, z. B. beim Allylaceton, Benzal-acetophenon, wobei ebenfalls, wie oben, *Hydrosulfonsäuren* entstehen[6]).

Carvon liefert mit neutralisierter Bisulfitlösung gekocht eine *Dihydrosulfonsäure*, die zu seiner Isolierung dienen kann[7]). Solche labilen Hydrosulfonsäuren, die auch gut durch Behandeln der Ketone mit Natriumsulfit und Bicarbonat entstehen, sind öfter mit Erfolg zur Reindarstellung benutzt worden, z. B. beim Isomethylheptenon[8]).

Dehydro-indigo nimmt mit größter Leichtigkeit zwei Molekeln Bisulfit an den Doppelbindungen auf unter Bildung von Schwefligsäureestern[9]).

Auch bei einigen ungesättigten Basen, den Chinabasen, ist die Addition von schwefliger Säure beobachtet worden; so addiert Chinin langsam bei niedriger Temperatur, leichter aber Conchinin[10]):

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2SO_3 + SO_2 = C_{20}H_{26}N_2S_2O_7.$$

[1]) Tiemann, B. *31*, 3306ff. (1898); B. *32*, 817 (1899).
[2]) Tiemann und Semmler, B. *26*, 2710 (1893); Tiemann, B. *31*, 3313 (1898).
[3]) Tiemann, B. *31*, 3315 (1898). [4]) Tiemann, B. *32*, 816 818 (1899).
[5]) Pinner, B. *15*, 592 (1882); Harries, B. *32*, 1326 (1899).
[6]) Knoevenagel, B. *37*, 4038 (1904). [7]) Labbé, Bl. [3], *23*, 250 (1900).
[8]) Tiemann, B. *33*, 561 (1900). [9]) Kalb, B. *42*, 3653 (1909).
[10]) Königs und Schönewald, B. *35*, 2980 (1902).

Pyridin verhält sich ebenfalls wie eine ungesättigte Base; es lagert drei Molekeln Sulfit an, so daß auch die C—C-bindungen addieren[1]).

Von Kohlenwasserstoffen scheinen nur die mit konjugierten Doppelbindungen zu addieren, so z. B. Dimethyl-butadiën und Isopren. Sie nehmen schweflige Säure auf beim Schütteln oder besser beim Einleiten von Schwefeldioxyd in das Kohlenwasserstoffgemisch. Die Verbindungen sind teilweise wasserlöslich, teilweise unlöslich, zerfallen aber beim Erhitzen wieder in die Komponenten[2]).

8. Anlagerung von unterchloriger, unterbromiger und unterjodiger Säure.

Die von Carius[3]) aufgefundene Addition von **unterchloriger Säure** an Olefine erfolgt leicht bei längerem Schütteln des betreffenden Kohlenwasserstoffs mit einer verdünnten (1—3%igen) Lösung der frisch bereiteten Säure.

Über die **Darstellung freier unterchloriger Säure** vgl. Oxydation Gr. XXVI, 2. Bd., 176.

Ein Überschuß des Reagenses, der gewöhnlich nichts schadet, kann nach der Reaktion durch Zusatz von Bisulfit zerstört werden. Das entstandene *Chlorhydrin*

$$CH_2 : CH_2 + HOCl = CH_2OH \cdot CH_2Cl$$

wird entweder durch Äther ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillat durch Pottasche oder Natriumnitrat ausgesalzen und dann ausgeäthert.

Bei den unsymmetrisch gebauten Olefinen findet die Addition in der Weise statt, daß das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom tritt[4]):

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + HOCl = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$$
$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + HOCl = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3.$$

Nach Henry[5]) besteht das Additionsprodukt aus einem Gemisch der Isomeren, z. B. $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2OH$ und $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$.

In verschiedenen Fällen findet alsbald eine Abspaltung von Wasser aus dem Anlagerungsprodukt statt, so daß ein ungesättigtes Chlorid erhalten wird, z. B. beim Dimethyl-isopropyl-äthylen oder Diiso-butylen[6]):

$$(CH_3)_2CH \cdot CH : C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot C(CH_3) : CH_2.$$

Bei den Styrolen erfolgt die Anlagerung im gleichen Sinne; Methoäthenylbenzol liefert das Chlorhydrin $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2Cl$[7]). Dioxystyrol analog $(OH)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$[8]).

Über den Mechanismus der Reaktion vgl. Michael[9]).

---

[1]) Bucherer und Schenkel, B. *41*, 411 (1908).
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 236386 (1911).
[3]) Carius, A. *126*, 197 (1863).
[4]) Markownikow, A. *153*, 255 (1870); Kablukow, B. *21*, Ref. 179 (1888); Krassuski, C. *1901*, I, 996; Michael, J. pr. *60*, 463 (1899); B. *39*, 2157 (1906).
[5]) Henry, Bl. Ac. roy. Blg. *1906*, 523.
[6]) Umnowa, C. *1911*, I, 1279. [7]) Tiffeneau, C. r. *134*, 774 (1902).
[8]) Pauly und Neukam, B. *41*, 4154 (1908).
[9]) Michael, B. *39*, 2158 (1906).

An Stelle von unterchloriger Säure ist für viele Fälle **unterbromige Säure** zu empfehlen (Darstellung aus Brom, Wasser und Quecksilberoxyd), da sie bessere Ausbeuten gibt und schnelleres Arbeiten gestattet. Äthylen gibt 60% Ausbeute an *Äthylenbromhydrin*[1]).

Auch **unterjodige Säure** läßt sich mit Hilfe von Quecksilberoxyd und Jod an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Styrol, addieren[2]).

Darstellung eines Jodhydrins. Man löst z. B. 40 g Cyclohexen in 150 ccm reinem Äther, gibt 7—8 g Wasser sowie 55 g Quecksilberoxyd hinzu und versetzt unter Umschütteln und Kühlen allmählich mit 124 g Jod. Ist Entfärbung eingetreten, so wird die Ätherlösung nach dem Filtrieren mit Jodkalilösung und etwas Sulfit geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Das krystallinisch werdende Jodhydrin wird aus Petroläther umkrystallisiert[3]).

Diese Jodhydrine liefern zuweilen bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Silbernitrat unter Phenylwanderung *Aldehyde* oder *Ketone*, indem das Phenyl, das dem die OH-Gruppe tragenden Kohlenstoff benachbart ist, wandert.

$$\underset{\text{Propenylbenzol}}{C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3} \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot \overset{\diagup\diagdown}{C} \cdot CH_3 \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CHOH : C \cdot CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CHO \cdot CH \cdot CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C_6H_5 \end{array} \quad \text{(Hydratropa-aldehyd)}$$

Ebenso liefert Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : CH_2$ *Desoxybenzoin* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$[4]).

Bei der Addition von unterchloriger Säure an Kohlenwasserstoffe der Allenreihe scheint die obige Regel nur zum Teil befolgt zu werden. Man erhält aus Allen (I) als Hauptprodukt *Monochlor-acetylcarbinol* (II) neben *symmetrischem Dichloraceton* (III)[5]).

$$\text{I } CH_2 : C : CH_2 \rightarrow \text{II } CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2OH \text{ neben III } CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl.$$

Bei ungesättigten Alkoholen ist die Art der Anlagerung noch nicht völlig geklärt[6]).

An ungesättigte Säuren und Aldehyde bez. Acetale lagert sich die unterchlorige Säure in der Regel so an, daß das Hydroxyl die vom Carboxyl entferntere Stelle aufsucht. So gibt die Dimethylacrylsäure damit eine *Chlor-oxyvaleriansäure*, aus der leicht Wasser abgespalten werden kann, was nur mit folgender Formulierung in Einklang zu bringen ist[7]):

$$(CH_3)_2C : CH \cdot COOH + HOCl = (CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot COOH.$$

Daneben bildet sich aber zuweilen in kleinerer Menge die isomere Säure, so daß die Regel hier keine allgemeine Geltung hat. Unterchlorige wie unterbromige Säure gibt mit Crotonsäure im wesentlichen *α-Halogen-β-oxybuttersäure* neben wenig *β-Halogen-α-oxybuttersäure*:

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot COOH$$
$$\text{neben etwas } CH_3 \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH.$$

---

[1]) Mokiewsky, C. *1899*, I, 591.
[2]) Bougault, C. r. *130*, 1505 (1902); C. r. *131*, 42, 528 (1900).
[3]) Brunel, C. r. *135*, 1055 (1902).
[4]) Tiffeneau, C. r. *134*, 1505 (1902); *137*, 989 (1904); *142*, 1537 (1906); A. ch. [5], *10*, 322 (1907); C. r. *147*, 678 (1908). [5]) Smirnoff, C. *1904*, I, 576.
[6]) Reformatzky, J. pr. *40*, 389 (1889). [7]) Prentice, A. *292*, 276 (1896).

Ähnlich ist es mit Tiglin- und Angelikasäure[1]).

In der aromatischen Reihe addiert die Zimtsäure der Regel nach unter Bildung von *Phenyl-chlorhydracrylsäure*[2]) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot COOH$. Unterbromige Säure addiert sich ebenso mit ziemlich guter Ausbeute an Zimtsäure zu $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot COOH$[3]).

Da die α-β-ungesättigten Säuren sich gegen unterjodige Säure indifferent verhalten, während die β-γ- und γ-δ-ungesättigten Säuren sie addieren — übrigens in derselben Richtung wie die unterchlorige Säure —, so läßt sich auf dies Verhalten eine Trennung der genannten Säuren basieren. Es bilden sich so *Jodlactone*, aus denen durch Zink und Eisessig die ungesättigten Säuren regnerierbar sind[4]):

$$R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + HOJ = R \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$$
$$R \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$$

Man löst z. B. 2 Mol. der Säure in 20 T. Äther unter Zusatz von etwas Wasser, fügt 4 At. Jod und 1 Mol. Quecksilberoxyd hinzu und filtriert nach 24 Stunden vom Quecksilberjodid ab. Dann behandelt man den Ätherrückstand mit verdünnter Jodkaliumlösung und etwas Bisulfit, nimmt mit Soda auf und fällt, wenn Lösung erfolgt, die Sodalösung, die die $\Delta\alpha,\beta$-Säure enthält, wieder durch eine Säure, während sich im Äther das Lacton befindet.

Die Jodlactone entstehen auch durch Einwirkung von Jod auf die Natriumsalze.

Die aus den β,γ-ungesättigten Säuren entstehenden Verbindungen werden durch überschüssiges Jod und Soda leicht weiter verändert unter Bildung ungesättigter γ-Ketonsäuren. So gibt die sog. Methoxy-phenyl-isocrotonsäure erst das *Jodlacton* und dann Methoxy-benzoyl-acrylsäure[5]).

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot COO \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$$

Von ungesättigten Aldehyden bzw. Acetalen ist das Verhalten des Acroleinacetals bekannt; es addiert unterchlorige Säure in gleicher Weise, so daß *β-Oxy-α-chlorpropionacetal* $CH_2OH \cdot CHCl \cdot CH(OCH_3)_2$ entsteht[6]).

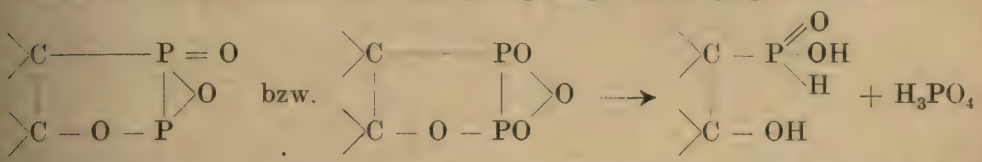
9. Addition von Phosphortrichlorid, Phosphoroxyden und Schwefelchlorür.

α,β-ungesättigte Ketone reagieren in Eisessig mit Phosphortrichlorid unter Bildung von *Ketophosphinsäuren*; aus Benzal-acetophenon erhält man die Säure $C_6H_5 \cdot CH(PO_3H_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. In Essigsäureanhydrid bilden sich Zwischenprodukte, man erhält ein phosphorhaltiges Säurechlorid, aus dem durch Wasser die Ketophosphinsäure hervorgeht. Das Säurechlorid aus Benzalacetophenon hat vielleicht die Formel[7]):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH : C \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ ClPO \text{———} O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ PO_3H_2 \end{array}$$

[1]) Melikoff, J. pr. *61*, 556, 559 (1900); vgl. ferner Albitzky, J. pr. *61*, 67 (1900).
[2]) Glaser, A. *147*, 79 (1868); Erlenmeyer und Lipp, A. *219*, 185 (1883).
[3]) Riiber und Berner, B. *54*, 1954 (1921).
[4]) Bougault, C. r. *139*, 864 (1904); *143*, 398 (1906); A. ch. [8], *14*, 145 (1908).
[5]) Bougault, C. r. *146*, 140, 411 (1908); C. 1908, I, 1175, 1458.
[6]) Wohl und Schweitzer, B. *40*, 94 (1907).
[7]) Conant, Am. Soc. *42*, 830 (1920); *39*, 2679 (1917); C. *1920*, III, 187, *1918*, II, 180.

Ungesättigte Terpene, Alkohole und Säureester vermögen sich, in organischen Lösungsmitteln mit **Phosphor und Sauerstoff** geschüttelt, zu Verbindungen zu vereinigen, die je nach der Menge des Sauerstoffs P_2O_3 oder P_2O_4 gebunden enthalten und als *Phosphorite* und *Phosphorate* bezeichnet werden. Es sind farblose, meist krystallinische Verbindungen, die durch Wasser in Phosphorsäure und eine phosphinige Säure gespalten werden:



Daneben bilden sich sekundärer Reaktion Phosphine. Glatter verläuft die Spaltung durch Salpetersäure, wobei neben Phosphorsäure organische *Phosphinsäuren* entstehen. Diese Produkte bilden sich z. B. aus Menthen, Pinen, Amylen, Allylalkohol, Zimtsäureester und mit ungesättigten Fetten, wie Olivenöl[1]).

Auch **Schwefelchlorür** S_2Cl_2 scheint sich an Olefine, wie z. B. Äthylen, anzulagern[2]).

10. Anlagerungen von Metallsalzen (Quecksilber-, Zink-, Platin) und von Metallen (Natrium).

Mercurisalze addieren sich unter bestimmten Bedingungen an Olefine, z. B. $C_2H_4 + HgCl_2 = ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$, Verbindungen, aus denen durch Hydrolyse *Äthanol-quecksilbersalze* hervorgehen. Zur Darstellung letzterer verfährt man so, daß man Mercurinitratlösung mit Kalilauge versetzt, bis ein weißer Niederschlag von basischem Salz bleibt. Dann leitet man Äthylen ein (oder gibt das Olefin hinzu), wobei klare Lösung entsteht, fügt wieder Kalilauge hinzu und fährt so fort, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Hierauf versetzt man mit 1 Molekül Chlorkalium oder Bromkalium und leitet nach einigen Stunden Kohlensäure ein, wonach das *Äthanol-quecksilberchlorid* $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot HgCl$ oder *-bromid* ausfällt. Verwendet man Jodkalium, so erhält man *Äthenquecksilberjodid* $CH_2 : CH \cdot HgJ$. Salzsäure und Cyankalium zersetzten beide Klassen von Verbindungen unter Äthylenentwicklung. Eine dritte Klasse quecksilberhaltiger Verbindungen entsteht, wenn man Äthylen in eine möglichst schwach saure, konzentrierte Mercurisulfatlösung einleitet, den Niederschlag in Kali löst, mit Chlorkalium versetzt und mit Kohlendioxyd fällt. Man erhält *Ätherquecksilberchlorid*, $ClHg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$, als weißen, körnigen Niederschlag, der ebenfalls mit Salzsäure Äthylen liefert[3]). Läßt man die alkoholische Lösung von Quecksilbersalzen auf ungesättigte Verbindungen einwirken, so nimmt das Lösungsmittel an der Reaktion teil. Beim Einleiten von Äthylen in eine alkoholische Lösung von Quecksilberacetat entsteht *β-Monoacetat-quecksilberäthyläther*[4]):

$$CH_2 : CH_2 + H_3(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 + C_2H_4O_2$$

[1]) Willstätter und Sonnenfeld, B. *47*, 2801 (1914); D. R. P. 288393 (1915).
[2]) Conant, Hartshorn und Richardson, C. *1920*, III, 79.
[3]) K. A. Hofmann und Sand, B. *33*, 1340, 2692 (1900).
[4]) Schöller, Schrauth und Essers, B. *46*, 2864 (1913).

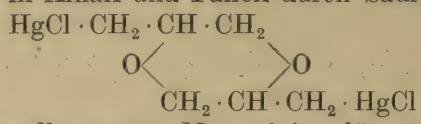
Nach Manchot[1]) sind die Äthanolquecksilberverbindungen nicht als solche, sondern als Anlagerungsverbindungen, z. B. C_2H_4, $Hg(OH)X$ anzusehen, eine Auffassung, die von Schöller[2]) sowie Dimroth[3]) zurückgewiesen wurde.

Stets tritt das Quecksilber an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom; so erhält man aus Propylen die Propanolsalze, z. B. $ClHg \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, aus Isobutylen die Verbindungen vom Typus $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot HgX$ und $(CH_3)_2C : CH \cdot HgJ$[4]). Derselben Regel gemäß addieren sich Quecksilbersalze an Terpineol, Dimethylheptenol, ungesättigte Oxime usw. Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen scheinen nicht zu addieren[5]).

An Allylalkohol addiert sich Mercurinitrat und -chlorid unter nachfolgender Abspaltung von Wasser und Säure und Bildung von *Allenquecksilbersalzen*,

$$Hg(NO_3)_2 + CH_2 : CH \cdot CH_2OH = NO_3Hg \cdot CH_2 \cdot CH(NO_3) \cdot CH_2OH = NO_3Hg \cdot CH : C : CH_2,$$

die durch Lösen in Alkali und Fällen durch Säure in *Dipropylenoxyd-quecksilbersalze*, z. B.



übergehen[6]). Durch abwechselnde Behandlung von Mercurinitratlösung mit Kalilauge und Allylalkohol erhält man rasch eine alkalische Lösung, aus der nach Zusatz von Jodkalium durch Kohlensäure *Quecksilber-propylenglycol-jodid* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot HgJ$ ausfällt[7]).

Die Quecksilberäthanolsalze wie die Äther- und Allylquecksilberverbindungen geben beim Behandeln mit Jodjodkalium unter Abspaltung des Quecksilbers *organische Jodide*:

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot HgJ + J_2 = CH_2OH \cdot CH_2J + HgJ_2,$$

wonach man z. B. Glycoljodhydrin mit 60% Ausbeute bequem darstellen kann. Die Ätherquecksilberverbindungen liefern so *symmetrischen Dijodäther* $JCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2J$, der durch Ammoniak in *Morpholin* überführbar ist[8]). Behandelt man die Quecksilberalkoholsalze mit Wasser und Natriumamalgam oder elektrolytischem Wasserstoff, so wird das Quecksilber glatt unter Bildung von Alkoholen abgespalten[9]):

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot HgJ \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Auch an ungesättigte Säuren lassen sich Quecksilbersalze und Quecksilberoxyd addieren; so ergibt die Acrylsäure und die Crotonsäure Stoffe der Formel:

$$CH_2OH \cdot CHHg \cdot COO \quad \text{bzw.} \quad CH_3 \cdot CHOH \cdot CHHg \cdot COO$$

Auch die Salze der Säuren addieren reichlich Quecksilberoxyd. Von anderen Säuren addieren Maleïnsäure, Allozimtsäure, Itaconsäure, Citraconsäure;

---

[1]) Manchot, B. *53*, 984 (1920); A. *420*, 170 (1920); *421*, 316 (1920).
[2]) Schöller, B. *53*, 2144 (1920). [3]) Dimroth, B. *54*, 1504 (1921).
[4]) Hofmann und Sand, B. *33*, 1353 (1900).
[5]) Sand und Singer, B. *35*, 3170 (1902); A. *329*, 166, 146 (1903).
[6]) Hofmann und Sand, B. *33*, 1358, 2697 (1900); Biilmann, B. *33*, 1641 (1900); Sand, B. *34*, 1387 (1901). [7]) Hofmann u. Sand, B. *33*, 2698 (1900).
[8]) Sand, B. *34*, 1388, 1391, 2906 (1901).
[9]) Sand und Singer, B. *35*, 3172 (1902).

nicht Zimtsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure[1]). Das Verfahren kann zur Unterscheidung von *cis-* und *trans-*Formen benutzt werden. Die Anlagerung des Hg-atoms erfolgt bei ungesättigten Säuren am α-Kohlenstoff, weil beim Behandeln der Verbindungen mit Schwefelwasserstoff die freien β-Oxysäuren entstehen[2]).

In alkoholischer Lösung findet bei Estern eine gleichzeitige Addition von Metallsalz- und Alkoholresten statt, so daß z. B. aus Zimtsäuremethylester *β-Methoxy-α-acetatquecksilber-hydrozimtsäureester* entsteht[3]):

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOCH_3$$

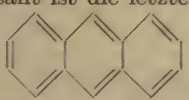
Ganz ebenso addiert sich Mercuriacetat in alkoholischer Lösung an Ölsäure, Erucasäure usw., unter Bildung quecksilberhaltiger Seifen, die sich durch starke Desinfektionskraft auszeichnen[4]).

Über das Verhalten der Propenyl- und Allylverbindungen der aromatischen Reihe gegen Mercuriacetat, das zur Unterscheidung dieser Isomeren dienen kann, vgl Oxydation, Gr. XV 2, S. 110.

Ähnlich wie Quecksilberchlorid vermag sich auch Platinchlorür an gewisse ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von wäßrigen Alkoholen zu addieren, so z. B. an Dicyclopentadiën, wobei die Gruppen OAlk und PtCl (mit ionisierbarem Chlor) an die Doppelbindung angelagert sein dürften[5]).

Zinkverbindungen. Chlorzink addiert sich an Olefine bei längerer Berührung damit im zugeschmolzenen Rohr, besonders wenn Spuren von Wasser zugegen sind. So gibt Trimethyläthylen $C_5H_{10} \cdot 2\,ZnCl_2$ oder vielleicht $C_5H_{10} \cdot 2\,ZnCl_2 \cdot H_2O$. Behandelt man den Körper mit Wasser, so entsteht *Dimethyl-äthylcarbinol* $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2CH_3$, mit Salzsäure *tertiäres Amylchlorid*. Isobutylen gibt eine krystallinische Doppelverbindung, die mit Wasser *tertiären Butylalkohol* liefert. Zur Bildung der Additionsprodukte befähigt sind Olefine, die eine tertiäre Gruppe enthalten[6]).

Alkalimetallverbindungen. Ungesättigte Gruppen, besonders soweit sie mit Arylen belastet sind, erweisen sich als sehr additionsfähig gegenüber Alkalimetallen. Man erhält diese leicht zersetzlichen und ungemein reaktionsfähigen Verbindungen, wenn man die ungesättigten Substanzen in Äther löst und mit Natriumpulver unter Luftabschluß schüttelt. Die Metallverbindungen sind z. T. in Äther löslich und durch besondere Farbe ausgezeichnet. *Dinatrium-stilben* ist braunviolett, *Dinatrium-diphenyläthylen* ziegelrot, *Dinatrium-tetraphenyläthylen* dunkelrot, *Dinatrium-anthracen* tief blau usf.

Besonders interessant ist die letztere Verbindung, die nur mit der ungesättigten Formel des Anthracens  vereinbar ist.

Die Natriumverbindungen reagieren mit Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd und *hydrierten Kohlenwasserstoffen*, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CHNa \cdot C_6H_5 + 2\,HOH = 2\,NaOH + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

[1]) Biilmann, B. *35*, 2571 (1902). [2]) Biilmann, B. *43*, 574 (1910).
[3]) Schrauth, Schöller und Struensee, B. *43*, 695 (1910); *44*, 1048 (1911).
[4]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 271820 (1914).
[5]) Hofmann und v. Narbutt, B. *41*, 1625 (1908); Hofmann und Kirmreuther, B. *42*, 4481 (1909). [6]) Kondakow, J. pr. *48*, 472 (1893).

mit Sauerstoff werden neben Natriumsuperoxyd die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zurückgebildet. Kohlensäure addiert sich unter Bildung von *Carbonsäuren*, z. B. von *Diphenyl-bernsteinsäure* $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH(COOH) \cdot C_6H_5$[1]).

Noch leichter scheinen sich die Natriumverbindungen in flüssigem Ammoniak zu bilden[2]).

11. Anlagerung von Ozon.

Die bei der leicht erfolgenden Addition von Ozon an ungesättigte Verbindungen entstehenden *Ozonide* sind bereits bei den Oxydationsmethoden, Gr. XVI 12, S. 130 sowie in einem besonderen Abschnitt dieses Buches (3. Bd.) behandelt. Das Verfahren kann auch benutzt werden, um die Anzahl der Doppelbindungen in der Molekel festzustellen[3]).

12. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate.

(Vgl. auch unter Nitrosogruppe.)

Sehr geeignet zum Nachweis und zur Charakterisierung ungesättigter Verbindungen sind die Additionsprodukte von **Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetroxyd,** die oft in sehr leichter und glatter Weise entstehen. Solche Verbindungen bilden sich vorzugsweise, aber nicht ausschließlich bei Anwesenheit der Gruppierung $R_2C:CHR$, die auch im Ring vorkommen kann, und ihr Bau entspricht dann der Formel

I $\left(\begin{array}{c} R_2C \cdot CHR \\ | \quad | \\ Cl \; NO \end{array}\right)_2$ IIa $\left(\begin{array}{c} R_2C \text{——} CHR \\ | \quad | \\ O \cdot NO \; NO \end{array}\right)_2$ IIb $\left(\begin{array}{c} R_2C \text{——} CHR \\ | \quad | \\ NO_2 \; NO \end{array}\right)_2$ III $\left(\begin{array}{c} R_2C \text{——} CHR \\ | \quad | \\ O \cdot NO_2 \; NO \end{array}\right)_2$

Diese Additionsprodukte sind also bimolekular[4]), sie werden als *Bisnitrosochloride, Bisnitrosite* (IIa) bzw. *Pseudonitrosite* (IIb) und *Bisnitrosate* bezeichnet und sind im festen Zustande farblos. Nach ihren Reaktionen verhalten sie sich aber monomolekular[5]), und bei Umsetzungen, z. B. mit Aminen, Alkoholaten usw., die außerordentlich leicht eintreten, tritt Cl oder ONO oder ONO_2 aus; die Nitrosogruppe bleibt erhalten und geht in die Gruppe :NOH über, d. h. es entstehen Oxime.

Es scheint, als ob die Formel IIa der Nitrosite durchgängig durch die der Pseudonitrosite IIb zu ersetzen ist[6]). Neben diesen Körpern bilden sich häufig bei der Einwirkung der höheren Stickoxyde noch *Dinitrüre* $= C - C =$ $NO_2 \; NO_2$ die also echte Dinitrokörper sind[7]). Die Einwirkungsprodukte von N_2O_4 auf ungesättigte Säuren sind nach Jegorow[8]) teils Dinitroverbindungen, teils Substanzen der Formel $-CH(ONO) \cdot CH(NO_2)-$, wie sich aus ihrer Reduktion und Spaltung mit konz. Salzsäure ergibt, wobei z. T. echte Mononitrokörper entstehen.

---

[1]) Schlenk u. Mitarbeiter, B. *47*, 473 (1914). [2]) Schlubach, B. *48*, 12 (1915).
[3]) Molinari und Fenaroli, B. *41*, 2785 (1908).
[4]) Baeyer, B. *28*, 641, 650, 1586 (1895); *29*, 1078 (1896).
[5]) Wallach, B. *28*, 1311 (1895). [6]) Wieland, A. *424*, 72 (1921).
[7]) Wieland, A. *424*, 77 (1921); B. *54*, 1776 (1921).
[8]) Jegorow, J. pr. *86*, 521 (1912); C. *1903*, II, 342, 554ff., *1904*, I, 259f.

Darstellung eines Nitrosochlorids. *Limonennitrosochlorid* entsteht sehr glatt, wenn man gleiche Molekeln Limonen und **Amylnitrit** mit einer Molekel rauchender **Salzsäure** unter Abkühlung durchschüttelt und Alkohol oder besser Eisessig zusetzt, die einer schnellen Abscheidung des Nitrosochlorids sehr förderlich sind[1]). Für das *Pinennitrosochlorid* bedient man sich besser des **Äthylnitrits**[2]).

Darstellung von Äthyl- und Amylnitrit s. 2. Bd., S. 9 und S. 39.

Darstellung eines Nitrosats. Nitrosate erhält man entweder, indem man in eine kalt gehaltene Lösung von z. B. Amylen im doppelten Volumen Eisessig **Stickstofftetroxyd** einleitet, bis die anfangs blau gefärbte Flüssigkeit grün wird, wonach sich in der Kälte farblose Krystalle, *Trimethyläthylen-nitrosat*, abscheiden[3]) oder besser durch **Amylnitrit und Salpetersäure.** Man versetzt 5 g Dipenten mit 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessig und trägt unter Abkühlung und Umschütteln 3,5 g rohe Salpetersäure (1,395) ein. Nach einiger Zeit setzt man so viel Alkohol hinzu, daß klare Lösung entsteht und bis zur beginnenden Trübung einige Tropfen Wasser. In der Kältemischung scheidet sich dann allmählich das *Dipenten-nitrosat* $C_{10}H_{16} \cdot NO(ONO_2)$ ab[4]).

Darstellung eines Nitrosits. Nitrosite bzw. Pseudonitrosite erhält man durch Behandeln vieler Verbindungen in Äther- oder Ligroinlösung mit salpetriger Säure[5]); sie gehören z. T. sicher in das Gebiet der Pseudonitrosite. 250 g Terpinen werden mit 110 g Eisessig und 440 g Wasser vermischt und unter Umschütteln während zweier Stunden mit 125 g Natriumnitrit in kleinen Portionen versetzt. Nach 2 Tagen ist die Ausscheidung des *Terpinenpseudonitrosits* $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$ beendet. Ebenso geben α- und β-Phellandren sehr leicht Nitrosite, die ihren Reaktionen nach auch Pseudonitrosite sind[6]).

Darstellung von Anetholpseudonitrosit. Man überschichtet 200—300 ccm verdünnte Schwefelsäure mit einer Lösung von 20 g Anethol in 1 l Ligroin, kühlt in der Kältemischung stark ab und läßt durch einen in die Säure tauchenden Tropftrichter eine konzentrierte Natriumnitritlösung ziemlich rasch zufließen. Das alsbald ausgeschiedene Nitrosit wird abgesogen, gewaschen und durch Lösen in heißem Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. 40% Ausbeute[7]).

Pseudonitrosite sind dargestellt worden aus zahlreichen aromatischen Olefinderivaten, z. B. Anethol[8]), Safrol, Isosafrol, Eugenol, Isoeugenol[9]), Styrol, Phenylisocrotonester, Benzalaceton, Zimtaldehyd, Benzalacetophenon, Cyclopendadiën (Konstitution und Reaktionen der Pseudonitrosite[10])).

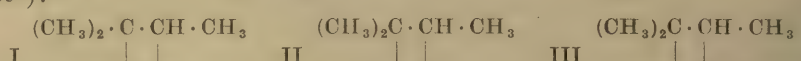
Nitrosylchlorid addiert sich im selben Sinne wie N_2O_3 an Anethol, Isosafrol, Methylisoeugenol[11]), z. B.:

$$\left(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3\right)_2 \qquad \left(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3\right)_2$$

Die bei der Darstellung häufig beobachteten blauen Lösungen — man erhält solche zuweilen auch beim Erwärmen der festen Substanzen, z. B. des Pinol-bisnitrosochlorids in Chloroform[12]) — enthalten diese Verbindungen im monomolekularen Zustande. In einigen Fällen lassen solche sich auch

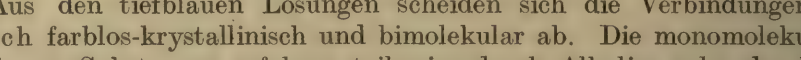
[1]) Wallach, A. *245*, 255 (1888); A. *252*, 109 (1889).
[2]) Wallach und Otto, A. *253*, 251 (1889); vgl. auch Tilden und Shenstone, J. *1877*, 427. [3]) Wallach, A. *241*, 292 (1887).
[4]) Wallach, A. *245*, 243, 270 (1888); A. *248*, 162 (1888).
[5]) Tönnies, B. *11*, 1511 (1878).
[6]) Wallach, A. *239*, 35 (1887); A. *336*, 9 (1904); A. *340*, 10 (1905); Wieland, A. *424*, 73, 92 1921). [7]) Wallach und Müller, A. *332*, 318 (1904).
[8]) Tönnies, B. *11*, 1511 (1878); *13*, 1845 (1880); *20*, 2982 (1887).
[9]) Angeli, G. *23*, 124 (1893); *25*, 188 (1895); *26*, I, 11 (1896); *29*, I, 275 (1899); Wallach, A. *332*, 305 (1904).
[10]) Wieland, B. *36*, 2558 (1903); A. *328*, 154 (1903); *329*, 225 (1903); A. *360*, 308 (1908). [11]) Wallach, A. *332*, 330ff. (1904).
[12]) Wallach und Sieverts, A. *306*, 278 (1899).

rein gewinnen, so z. B. das Nitrosochlorid (I), Nitrosit (II) und Nitrosat (III) des Trimethyläthylens, wenn man in ätherischer Lösung unter guter Kühlung arbeitet[1]):

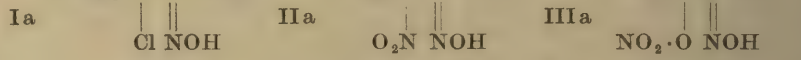


Auch das Trimethyl-äthylen-nitrosit ist höchst wahrscheinlich als Pseudonitrosit (wie unter II angegeben) zu formulieren[2]).

Aus den tiefblauen Lösungen scheiden sich die Verbindungen allmählich farblos-krystallinisch und bimolekular ab. Die monomolekularen, rein blauen Substanzen erfahren teilweise durch Alkalien oder durch vorsichtiges Erwärmen oder Kochen mit absolutem Alkohol eine Umlagerung zum isomeren Oxim[3]):



Verbindungen, die dem Typus $R_2C:CR_2$ entsprechen, bilden ebenfalls sehr leicht blaue (krystallinische) *Nitrosochloride* und *-bromide* und in geringerer Menge *Nitrosate*[4]):



Man löst z. B. 3 ccm Tetramethyläthylen in 3 ccm Amylnitrit und fügt 3 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eiskalt hinzu, wonach die Flüssigkeit zu einem blauen Krystallbrei des *Nitrosobromids* erstarrt. Quantitative Ausbeute[5]).

Andererseits entstehen hier aber auch in manchen Fällen *Dinitrite* und keine Nitrosite oder Nitrosate, so z. B. aus dem Tetramethyläthylen bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd:

$$(CH_3)_2C:C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(ONO)\cdot C(ONO)(CH_3)_2$$

neben geringen Mengen eines Isomeren, vielleicht des *Dinitro-tetramethyläthylens*[6]).

Dinitroverbindungen bilden sich unter analogen Bedingungen aus Stilben, *gem*-Diphenyläthylen, Dibenzalaceton usw., so z. B. *Diphenyldinitroäthan* $C_6H_5\cdot CHNO_2\cdot CHNO_2\cdot C_6H_5$[7]) und ebenso aus Diphenylbutadiën, wo die Addition der Nitrogruppen in 1,4-Stellung erfolgt[8]):

$$C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CH(NO_2)C_6H_5.$$

Mit Alkalien spalten sie NO_2H ab unter Bildung von *Nitroäthylenen*.

Reaktionen der Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate setzen sich oft sehr leicht mit primären

[1]) Jul. Schmidt, B. *35*, 2323, 3727 (1902).
[2]) Wieland, A. *424*, 73 (1921).
[3]) J. Schmidt, B. *35*, 2323, 3727 (1902); J. Schmidt und Leipprand, B. *37*, 532 (1904).
[4]) Wallach, A. *241*, 312 (1887); J. Schmidt und Austin, B. *36*, 1768 (1903); Thiele, B. *27*, 455 (1894). [5]) J. Schmidt u. Leipprand, B. *37*, 545 (1904).
[6]) J. Schmidt, B. *36*, 1775 (1903).
[7]) J. Schmidt, B. *34*, 624, 3536 (1901); Wieland und Blümich, A. *424*, 79 (1921); Wieland und Rahn, B. *54*, 1771 (1921).
[8]) Wieland und Stenzl, A. *360*, 302 (1908).

und sekundären Aminen um zu *Nitrolaminen*, wobei die Gruppe NO erhalten bleibt. Diese Nitrolamine eignen sich oft noch besser zur Charakterisierung, als die Ausgangskörper, weil letztere oft einen unscharfen Schmelzpunkt zeigen, die Nitrolamine aber durch leichtere Löslichkeit und scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet sind, auch durch größere Krystallisationsfähigkeit[1]).

Manche Nitrosochloride und Nitrosate tauschen mit Alkoholen das Chlor gegen OR aus[2]),

$$>C(ONO_2) - CH(NO) - \rightarrow >C(OCH_3) - C(:NOH) -$$

in anderen Fällen wird Salpetersäure abgespalten unter Bildung von Oximen[3]). Bei der Einwirkung von Cyankalium wird in den Nitrosaten ONO_2 gegen CN ausgetauscht[4]).

Die Pseudonitrosite spalten mit alkoholischem Kali untersalpetrige Säure ab, indem *Nitroolefine* entstehen[5]), zuweilen auch mit Acetylchlorid[6]),

z. B.:
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; NO \;\; NO_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; NO_2 \end{array}$$

Analog wirkt konzentrierte Schwefelsäure. Beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder verdünnten Säuren gehen sie in die *Oxime von Nitrokörpern* über[7]):

$$C_6H_5 \cdot CH(NO) \cdot CH_2(NO_2) \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2NO_2.$$

Reduktion liefert zuweilen *Diamine*, neben *Oximen* bez. *Ketonen* oder Aldehyden, die aus den Mononitrokörpern (vgl. Reduktion Gr. XVIII, 1 (2. Bd., 333) hervorgehen.

Über die Zersetzung der Nitrosate aus ungesättigten Säuren durch konzentrierte Salzsäure im Rohr vgl. unter 1: Bestimmung des Ortes der Doppelbindung.

13. Anlagerung von Ammoniak und aliphatischen Aminen.

Die Addition von Ammoniak an ungesättigte Säuren, Ketone usw. erfolgt stets in der Richtung, daß die Aminogruppe das vom Carbonyl entferntere Kohlenstoffatom aufsucht. Sie vollzieht sich in verschieden leichter Weise.

Maleïn- und Fumarsäure addieren Ammoniak, wenn man sie mit überschüssigem wäßrigen oder alkoholischen Ammoniak 20 Stunden im Rohr auf 140–150° erhitzt. Man dampft dann ein und setzt Salzsäure hinzu, wodurch nach einiger Zeit Krystallisation eintritt. Die geringe Ausbeute an *Asparaginsäure* (30–35%) wird durch anderweitige Umsetzungen veranlaßt[8]).

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH + NH_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$

[1]) z. B. Wallach, A. *241*, 296 (1887); *262*, 327ff. (1891); A. *245*, 253ff. (1888); *252*, 107 (1889).

[2]) Wallach und Sieverts, A. *306*, 278 (1899); J. Schmidt und Austin, B. *35*, 3722 (1902).

[3]) Wallach, A. *262*, 339 (1891); Schmidt und Austin, B. *35*, 3725 (1902).

[4]) Wallach, A. *248*, 164 (1888); Schmidt und Austin, B. *35*, 3726 (1902).

[5]) Wallach, A. *239*, 42 (1887); *287*, 374 (1895); *336*, 31 (1904); Wieland und Blümich, A. *424*, 75, 78 (1921). [6]) Wallach, A. *313*, 349 (1900).

[7]) z. B. Wieland, A. *329*, 225 (1903). [8]) Engel, C. r. *104*, 1805 (1887).

Crotonsäure und Acrylsäure addieren schon bei 100—110°, besser bei 140[1]); erstere liefert *β-Aminobuttersäure* $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Zur Gewinnung der Aminobuttersäure werden 40 g Crotonsäure mit 400 ccm Ammoniak von 25% 24 Stunden im Autoklaven auf 140° erhitzt, dann die Substanz auf dem Wasserbade eingedunstet und mehrmals mit Alkohol bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Die noch warme Masse wird mit wenig warmem Alkohol verrieben und die ausgeschiedene krystallinische Aminosäure nach längerem Stehen in der Kälte abgesogen. Ausbeute ca. 73% d. Th.

β-Aminosäuren bilden sich auch durch Bestrahlen einer Lösung der ungesättigten Säure in konz. Ammoniak mit ultraviolettem Licht[2]).

Die Aminosäuren können sich dann noch einmal an eine Molekel ungesättigter Säure addieren, so bildet sich z. B. durch Erhitzen von β-Aminobuttersäure mit Crotonsäure[3]) oder durch ultraviolettes Licht[2]) *β-Iminodibuttersäure*:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH & & CH_3 \cdot \underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH \\ & \longrightarrow & \\ + CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH & & CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Die Ester der ungesättigten Säuren liefern entsprechende Aminosäureester, und zwar auch schon bei 100—110°. Genau so wird auch Methylamin addiert. Fumar- und Maleinsäureester gehen über in *Methylasparaginsäureester* $COOR \cdot CH_2 \cdot CH(NHCH_3) \cdot COOR$ (neben dem Methylamid der Säure[4])).

Ungesättigte Ketonsäuren, wie Benzoylacrylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$, nehmen schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak auf unter Bildung von *Benzoyl-β-amino-propionsäure*[5]).

Indirekt lassen sich Aminosäuren erhalten durch Addition von Hydroxylamin und Reduktion der Oxyaminosäuren. (Vgl. 14 und Reduktion Gruppe XVII, 2. Bd., 330.)

Doppelt ungesättigte Säuren nehmen, allerdings viel schwerer, beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak im Rohr bei etwa 140—150° zwei NH_3 auf. Muconsäure (bez. ihr Amid) gibt das *Dilactam* der *β-β-Diamino-adipinsäure*[6]).

$$NH_2CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CONH_2 + 2\,NH_3 = NH_2CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CONH_2 \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} \text{———————— NH} \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad NH \text{———————} \end{array}$$

---

[1]) Engel, C. r. *106*, 1677 (1888); E. Fischer und Röder, B. *34*, 3755 (1901); V. Wender, G. *19*, 437 (1889); C. *1889*, II, 490; Scheibler, B. *45*, 2272 (1912).

[2]) Stoermer und Robert, B. *55*, 1030 (1922).

[3]) Stadnikoff, B. *44*, 46 (1911); Scheibler, B. *45*, 2279 (1912).

[4]) Körner und Menozzi, G. *17*, 226 (1887); B. *22*, Ref. 86 (1888); G. *19*, 422 (1889); B. *22*, Ref. 735 (1889).

[5]) Bougault, A. Ch. [8] *15*, 491 (1908); C. 1909 I 530.

[6]) Koehl und Dinter, B. *36*, 172 (1903).

Sorbinsäure liefert eine *Diaminocapronsäure*, β-Vinylacrylsäure eine *Diaminovaleriansäure*[1]) Cinnamenyl-acrylsäure gibt aber weder mit Ammoniak noch mit Aminen Additionsprodukte[2])

Über die Addition von Ammoniak an ungesättigte Ketone ist folgendes bekannt Mesityloxyd addiert schon beim Schütteln mit starkem wäßrigen Ammoniak unter Bildung von *Diacetonamin*[3]).

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3 + NH_3 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Phoron (I) nimmt in der Kälte zwei NH_3 auf, besonders beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak unter Druck[4]) unter Bildung von *Triacetondiamin* (II). Erwärmt man jedoch die Mischung oder läßt sie 8 Tage lang stehen, so erhält man beim Ausäthern reines *Triacetonamin* (III)[5]).

$$\text{I } CO\begin{cases}CH:C(CH_3)_2\\CH:C(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow \text{II } CO\begin{cases}CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2\\CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow \text{III } CO\begin{cases}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ >NH\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{cases}$$

Analog verhält sich Mesityloxyd bez. die Vinylketone gegen Methylamin bezw. Diäthylamin, Piperidin u. a.[6]), z. B.

$$CH_2:CH\cdot CO\cdot R + NH(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot R.$$

Verhalten des Phorons gegen substituierte Amine und Äthylendiamin vgl. Guareschi[7]).

Auch Kohlenwasserstoffderivate vermögen Ammoniak zu addieren, so das Vinylchlorid, das in *Äthylendiamin* übergeht[8]):

$$CH_2:CHCl + 2\,NH_3 = NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + HCl.$$

14. Anlagerung von Hydroxylamin.

Die Addition von Hydroxylamin an Doppelbindungen erfolgt genau wie die des Ammoniaks, d. h. die Gruppe NHOH sucht die vom Carbonyl entferntere Stellung auf; die Anlagerung findet indessen nur statt, wenn die Doppelbindung dem Carbonyl oder Carboxyl direkt benachbart ist.

Nicht bei allen $\Delta\alpha,\beta$-Säuren erfolgt Addition. Bei Fumar- und Maleinsäure ist sie nicht gelungen, leicht dagegen bei der Zimtsäure.

Darstellung von β-Oxyamino-β-phenylpropionsäure. Man löst 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin (7 g) in absolutem siedendem Methylalkohol (75 ccm), versetzt sofort mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol, kühlt mit Eis, saugt vom Kochsalz ab und setzt zu der wieder erhitzten Lösung allmählich 1 Mol. (7,4 g) Zimtsäure oder Methylzimtsäure (8 g). Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler krystallisiert beim Erkalten und Einengen die Oxyaminosäure aus. Auch durch freies Hydroxylamin — dargestellt aus tertiärem Hydroxylaminphosphat nach Uhlenhut[9]) — ist die Säure bequem gewinnbar.

[1]) E. Fischer u. Schlotterbeck, B. *37*, 2357 (1904); E. Fischer und Raske, B. *38*, 3607 (1905).

[2]) Hinrichsen und Triepel, A. *336*, 213 (1893); Riedel und Schulz, A. *367*, 15 (1909).

[3]) Sokoloff und Latschinoff, B. *7*, 1387 (1874).

[4]) Chem. Fabrik vorm. Schering, D. R. P. 98705 (1898).

[5]) Guareschi, B. *28*, Ref. 160 (1895).

[6]) Hochstetter und Kohn, M. *24*, 773 (1903); Kohn, M. *25*, 135 (1903); C. *1907*, II, 1226f.; Blaise und Maire, C. r. *142*, 215 (1906); Riedel, A. *361*, 96 (1908); Riedel und Schulz, A. *367*, 15 (1909).

[7]) Guareschi, B. *28*, Ref. 161 (1895).

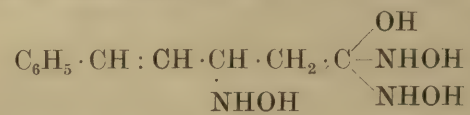
[8]) Engel, C. r. *104*, 1621 (1887).

[9]) Uhlenhut, A. *311*, 117 (1900).

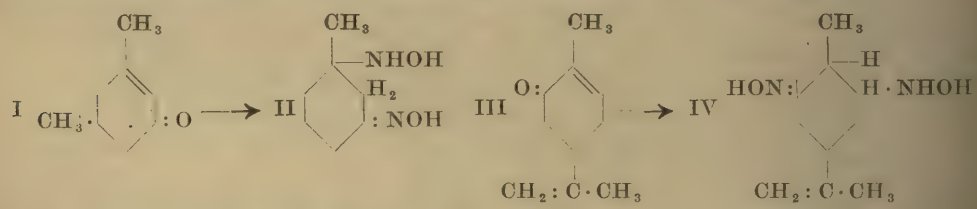
Ebenso reagieren α-Methylzimtsäure, Atropasäure, Phenylisocrotonsäure usw.[1]).

Komplizierter verläuft die Reaktion beim Acrylsäureester, der *Hydroxyl-amino-diacrylsäureester* $N(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR)_2$ neben Hydroxamsäureabkömmlingen gibt[2]).

Doppelt ungesättigte Säuren bilden mit Hydroxylamin ebenfalls, wenn auch schwieriger, Alagerungsprodukte. Cinnamenylacrylsäure[3]) gibt z. B.:



An α-β-ungesättigte Ketone, bei denen diese Additionsfähigkeit am längsten bekannt ist, lagert sich ebenfalls Hydroxylamin an, und zwar besonders leicht, wenn das β-Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Die Additionsprodukte reduzieren Fehlings Lösung und lassen sich durch **Quecksilberoxyd** zu einem in Lösung blauen *Nitrosoketon* oxydieren. Ist das β-Kohlenstoffatom sekundär gebunden, so entsteht bei der Oxydation eine Oximgruppe. In der hydroaromatischen Reihe findet meist gleichzeitige Oximierung statt. So liefert das Dimethyl-cyclohexenon (I), ebenso wie andere ähnlich gebaute Verbindungen, leicht ein *Oxyaminoxim* (II), und zwar schon innerhalb 24 Stunden, das Carvon (III) ebenfalls ein solches (IV), aber erst innerhalb 8 Tagen. Die erstere Verbindung liefert bei der Oxydation eine Nitrosoverbindung, letztere, das *Oxyaminocarvoxim*, ein Dioxim[4]).



Benzalaceton und ähnliche Verbindungen, wie z. B. Benzal-benzylaceton geben keine Anlagerungsprodukte[5]), ebensowenig die Benzhydridenbrenztraubensäure[6]). Anderseits bildet Dibenzalaceton ein Oxyaminoxim[7]), Benzal-acetophenon gibt zwei isomere Oxyaminoxime[8]) und Cinnamylidenbenzalaceton verhält sich wie Dibenzalaceton[9]).

Bei isomeren ungesättigten Ketonen kann das Verhalten gegen Hydroxylamin zur Unterscheidung benutzt werden. So verhalten sich die Allyl- und Propenylalkylketone

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \text{ und } CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$$

---

[1]) Posner, B. *36*, 4308 (1903); *38*, 2316 (1905); *39*, 3706 (1906).

[2]) Harries und Haarmann, B. *37*, 252 (1904).

[3]) Posner und Rohde, B. *43*, 2665 (1910); Riedel und Schulz, A. *367*, 20 (1909).

[4]) Harries und Matfus, B. *32*, 1340 (1899); Wallach, A. *279*, 368 (1894); Harries und Mayrhofer, B. *32*, 1345 (1899).

[5]) Harries, A. *330*, 192, 234 (1904).

[6]) Staudinger und Reber, H. c. A. *4*, 3 (1921).

[7]) Minunni, C. 1898, II, 900; *1900*, I, 335.

[8]) Claus, J. pr. *54*, 405 (1896).

[9]) Ciusa und Bernardi, R. A. L. [5], *19*, II, 58 (1910); C. *1910*, II, 882.

verschieden. Bei Verwendung von 2 Mol. Hydroxylamin, das frei von Alkali sein muß, erhält man aus letzteren in Wasser lösliche Oxyaminoxime, während die $\Delta\beta,\gamma$-Ketone nur ein Monoxim liefern[1]). Ebenso wie die Propenylverbindungen verhalten sich die Vinylketone[2]):

$$CH_2:CH\cdot CO\cdot R \rightarrow NHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOH)\cdot R.$$

Man kann daher aus der bloßen Anlagerung von Hydroxylamin bei einem ungesättigten Keton schon mit Sicherheit auf die α-β-Stellung der Doppelbindung schließen[3]).

Nicht immer bilden die ungesättigten Ketone auch zugleich Oxime. Unter bestimmten Bedingungen kann man die Oximbildung hintertreiben und die Hydroxylaminanlagerung in den Vordergrund treten lassen. So bildet Mesityloxyd mit salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen in wäßriger Lösung *Diaceton-hydroxylamin*:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3 + NH_2OH\cdot HCl = (CH_3)_2\underset{\displaystyle NHOH\cdot HCl}{\overset{\displaystyle |}{C}}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

in der Kälte dagegen, bei 6—8tägigem Stehen damit, das normale Oxim. Freies Hydroxylamin erzeugt in der Kälte beide Verbindungen[4]). Das doppelt ungesättigte Phoron nimmt zwei Molekeln Hydroxylamin an den Doppelbindungen auf bei Verwendung der freien Base, unter Bildung von Triacetondihydroxylamin:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(NHOH)CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NHOH)(CH_3)_2.$$

Ist zugleich freies Natriumäthylat zugegen, so addiert sich 1 Mol. Hydroxylamin an die beiden Doppelbindungen, indem Triaceton-hydroxylamin entsteht[5]):

$$(CH_3)_2C\cdot N(OH)\cdot \overset{\displaystyle CH_2\cdot CO\cdot CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}(CH_3)_2$$

Isobutenyl-p-kresylketon $CH_3\diagdown C_6H_3\diagup \begin{matrix} CO\cdot CH:C(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix}$ gibt mit salzsaurem Hydroxylamin das normale Oxim, mit der freien Base nur das Anlagerungsprodukt[6]).

Über Addition von Hydroxylamin an Methyl-cyclohexenon vgl. Harries und Jablonski[7]), an Campherphoron Harries und Matfus[8]), an Dypnon Harries und Gollnitz[9]).

---

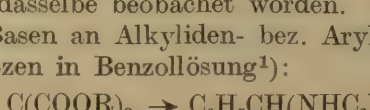
[1]) Blaise, C. r. *138*, 1106 (1904); C. *1904*, I, 1551.
[2]) Blaise und Maire, C. r. *142*, 215 (1906).
[3]) Vgl. z. B. Harries und Roeder, B. *32*, 3357 (1899) beim Pulegon und Isopulegon; ferner Diels und Abderhalden, B. *37*, 3095 (1904) beim Cholestenon.
[4]) Harries und Jablonski, B. *31*, 1371 (1898); Harries und Gley, B. *31*, 1808 (1898); Harries, A. *330*, 200 (1904).
[5]) Harries und Lehmann, B. *30*, 2731 (1897).
[6]) v. Auwers, B. *54*, 990 (1921).
[7]) Harries und Jablonski, B. *31*, 1382 (1898).
[8]) Harries und Matfus, B. *32*, 1343 (1899).
[9]) Harries und Gollnitz, A. *330*, 229 (1903).

15. Anlagerung von Anilin, Phenylhydrazin und Hydrazin.

Die Anlagerung von Anilin und Phenylhydrazin an ungesättigte Verbindungen zeigt die gleichen Regelmäßigkeiten hinsichtlich des Ortes der Anlagerung wie Ammoniak und Hydroxylamin u. a. Die α-β-ungesättigten Verbindungen lagern den Anilinrest in β-Stellung an, und bei β-γ-ungesättigten Säuren ist dasselbe beobachet worden. Besonders leicht addieren sich die genannten Basen an Alkyliden- bez. Arylidenmalonester an, schon beim einfachen Erhitzen in Benzollösung[1]):

$$C_6H_5 \cdot CH : C(COOR)_2 \rightarrow C_6H_5CH(NHC_6H_5) \cdot CH(COOR)_2.$$

Schwieriger addiert sich Anilin an die zweibasischen Säuren, so an Maleinsäure, deren Anhydrid aber beim Erhitzen mit Anilin leicht *Phenyl-asparaginanil*



liefert[2]). Fumarsäure gibt bei 160—170° dieselbe Verbindung, Citraconsäure aber addiert schon bei gewöhnlicher Temperatur Anilin in trockener ätherischer Lösung zu *Anilino-brenzweinsäure*[3]).

Die ungesättigten einbasischen Säuren addieren Anilin sehr glatt bei höherer Temperatur unter Bildung von *Anilino-fettsäure-aniliden*[4]):

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}\right\} \rightarrow CH_3 \cdot CH \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$$

$$CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH \rightarrow CH_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$$

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. der Säure mit 2—2½ Mol. frisch destillierten Anilins im Ölbade 3—4 Stunden auf 180—190°. Nach dem Erkalten wird mit 15—20%iger Salzsäure durchgerührt, wobei das meist schwer lösliche salzsaure Salz des Anilinofettsäureanilids entsteht, das durch Soda oder Ammoniak zerlegt wird.

Diese Anilide können mit Vorteil zur Unterscheidung von Isomeren benutzt werden. — Ein analoges Verhalten ist bei vielen α-substituierten Acrylsäuren beobachtet worden[5]).

Auch im ultravioletten Licht findet leicht Anlagerung von Anilin an ungesättigte Fettsäuren statt[6]).

Ungesättigte Ketonsäuren, wie Benzoyl-acrylsäure nehmen bei Gegenwart von etwas Soda sehr leicht Anilin auf[7]), z. B.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

ungesättigte Ketone ebenso, wenn auch nicht so leicht wie die aliphatischen Amine. Vinyläthylketon gibt so β-Anilinoäthyl-äthylketon $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$[8]).

Anilin lagert sich in ätherischer Lösung an Nitroäthylen an[9]) zu

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2.$$

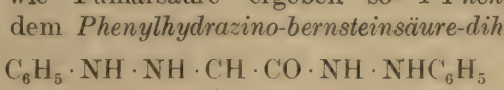
---

[1]) Blank, B. *28*, 145 (1895). [2]) Anschütz, A. *239*, 150ff. (1887).
[3]) Tingle und Bates, Am. Soc. *31*, 1233 (1909).
[4]) Autenrieth und Pretzell, B. *36*, 1262 (1903).
[5]) Blaise und Luttringer, Bl. [3], *33*, 760 (1905).
[6]) Stoermer und Robert, B. *55*, 1030 (1922).
[7]) Bougault, C. 1909, I, 531.
[8]) Blaise und Maire, C. r. *144*, 93 (1907); Bl. [4], *3*, 658 (1908); C. *1908*, II, 174. [9]) Wieland und Sakellarios, B. *52*, 903 (1909).

Sehr leicht addiert sich Phenylhydrazin an verschiedene ungesättigte Säuren, unter gleichzeitigem Wasseraustritt und Bildung von *Pyrazolidonen*, so z. B. bei den Crotonsäuren u. a.[1]).

Mit zweibasischen Säuren bilden sich schon beim Kochen der wäßrigen Lösungen mit Phenylhydrazin die Additionsprodukte, besser jedoch durch direktes Zusammenerhitzen im Ölbade auf ca. 125°.

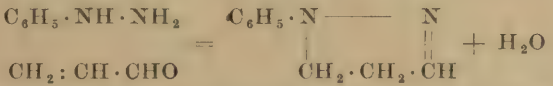
Maleïnsäure wie Fumarsäure ergeben so *1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäuren* neben dem *Phenylhydrazino-bernsteinsäure-dihydrazid*[2])



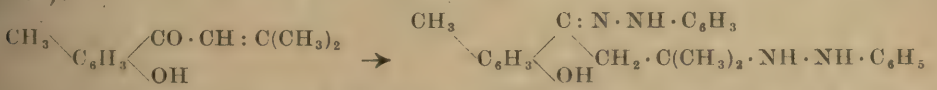
Ölsäure und Elaidinsäure sind unfähig, Anlagerungsprodukte zu bilden[2]).

Doppelt ungesättigte Säuren wie Cinnamenylacrylsäure addieren kein Hydrazin mehr, sondern bilden nur Hydrazide[3]).

α-β-ungesättigte Aldehyde und Ketone unterliegen einer ganz analogen Reaktion. So addiert sich Phenylhydrazin an Acroleïn schon in verdünnter ätherischer Lösung unter gleichzeitiger Kondensation zu *Phenylpyrazolin*

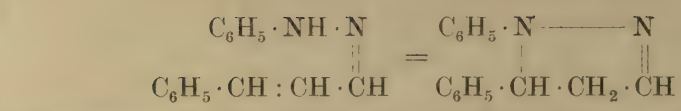


und ebenso an Mesityloxyd zu *Trimethyl-phenylpyrazolin*[4]). Auch andere $\Delta\alpha\beta$-Ketone verhalten sich genau so, z. B. die Vinyl-alkylketone, $CH_2:CH\cdot CO\cdot R$; mit Hydrazin entstehen ebenso *Pyrazoline*[5]). Beim Vinylphenylketon erfolgt die Pyrazolinbildung ebenfalls noch leicht, schwieriger beim Propenylphenylketon, nicht mehr beim Isobutenyl-phenylketon[6]), das aber beim Erwärmen mit Eisessig und Alkohol schließlich ebenfalls das zugehörige Pyrazolin liefert[7]). Auch Propenyl-p-anisylketon und -p-kresylketon liefern in normaler Weise Pyrazoline, nicht dagegen das Isobutenyl-p-kresylketon, das in das Phenylhydrazon des *β-Phenylhydrazino-isobutyl-p-kresylketons* übergeht[7]):



Die fertigen Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde zeigen diese Additionsreaktion beim Kochen ihrer Eisessiglösung. So geht z. B. das Zimtaldehydphenylhydrazon in 1,5-Diphenyl-pyrazolin über)[8]:

[1]) Knorr und Duden, B. *25*, 759 (1892); *26*, 103, 109 (1893).
[2]) Duden, *26*, 117, 118 (1893).
[3]) Riedel und Schulz, A. *367*, 17 (1909).
[4]) E. Fischer und Knoevenagel, A. *239*, 194 (1887).
[5]) Blaise und Maire, C. r. *142*, 215 (1906); Kischner, C. *1912*, II, 1925; Straus, B. *51*, 1457 (1918); Bauer und Dieterle, B. *44*, 2697 (1911).
[6]) Kohler, Am. *42*, 375 (1909).
[7]) v. Auwers und Lämmerhirt, B. *54*, 1000 (1921).
[8]) v. Auwers und Müller, B. *41*, 4230 (1908).



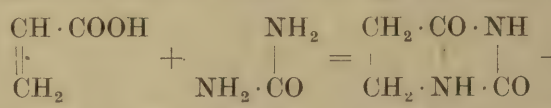
Die Hydrazone $R \cdot CH : CH \cdot C(R_1) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ lassen sich isolieren, wenn R ein aromatisches Radikal ist, während bei den aliphatischen Verbindungen immer gleich die entsprechenden Pyrazoline entstehen. Eine wichtige Rolle spielt die Struktur von R_1. Ist es ein primärer aliphatischer Rest, so ist die Neigung zur Pyrazolinbildung gering, ist es dagegen ein sekundärer oder tertiärer aliphatischer oder ein aromatischer Rest, so tritt alsbald Umlagerung ein. Auch Substituenten in den Benzolkernen üben deutlich beschleunigende oder verzögernde Wirkung aus[1]).

Die Skraupsche Chinolinsynthese ist am besten durch Anlagerung von Anilin an Acroleïn und nachfolgende Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu erklären[2]):

$$CH_2 : CH \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO = C_9H_7N + H_2 + H_2O.$$

16. Anlagerung von Harnstoff, Guanidin und Semicarbazid.

Die Addition von Harnstoff ist bisher selten beobachtet worden; sie läßt sich herbeiführen bei α-β-ungesättigten Säuren, wobei unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zwischen der einen Aminogruppe und dem Carboxyl Ringschluß eintritt unter Bildung von *Hydro-uracilen*[3]):



Die Anlagerung gelingt z. B. bei Acryl-, Croton-, Methacryl- und Zimtsäure.

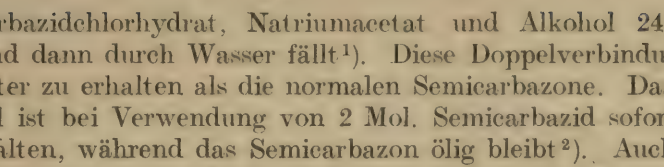
Zur Darstellung erhitzt man z. B. 40 g Crotonsäure mit 30 g Harnstoff im Ölbade auf 210—220°, wobei bei 200° stürmisch Gase entweichen. Wenn die Reaktion schwächer geworden ist, wird nach dem Erkalten die feste Masse in 400 ccm siedendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten 14—15 g *Methylhydrouracil* (25% Ausbeute) ausscheiden.

Von ungesättigten Ketonen reagieren Mesityloxyd und Phoron leicht mit Guanidin, zunächst unter Bildung von Additionsprodukten, die dann in ringförmige Pyrimidinderivate übergehen. Ganz analog reagiert Benzamidin[4]):

Eine Reihe von α-β-ungesättigten Ketonen nehmen außer an der Ketogruppe auch an der Doppelbindung noch eine Molekel Semicarbazid auf unter Bildung von *Semicarbazino-semicarbazonen*, so z. B. das α-Isomethylheptenon $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, wenn man es mit überschüs-

[1]) v. Auwers und Voß, B. *42*, 4411 (1909).
[2]) Blaise und Mairé, Bl. [4], *3*, 667 (1908).
[3]) E. Fischer und Roeder, B. *34*, 3751 (1901).
[4]) W. Traube und Schwarz, B. *32*, 3163 (1899).

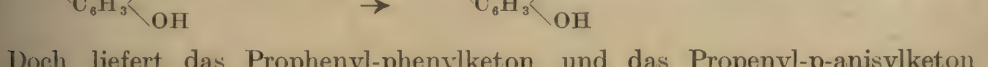
sigem Semicarbazidchlorhydrat, Natriumacetat und Alkohol 24 Stunden stehen läßt und dann durch Wasser fällt[1]). Diese Doppelverbindungen sind zuweilen leichter zu erhalten als die normalen Semicarbazone. Das Produkt aus Citronellal ist bei Verwendung von 2 Mol. Semicarbazid sofort krystallinisch zu erhalten, während das Semicarbazon ölig bleibt[2]). Auch Mesityloxyd und Phoron zeigen das gleiche Verhalten, wenn man von vornherein 2 Mol. Semicarbazid bei Gegenwart von Kaliumacetat einwirken läßt.



Semicarbazino-semicarbazone des Mesityloxyds und Phorons.

Beim Phoron wird also nur an einer Doppelbindung addiert, und zwar findet die Addition nicht mit der „Harnstoffseite" des Semicarbazids statt, sondern mit der „Hydrazinseite". Benzalaceton $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ addiert nicht, so daß also gewisse Gruppen, wie Phenyl, die Anlagerung zu verhindern scheinen[2]).

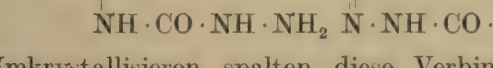
Auch an gewisse fettaromatische ungesättigte Ketone lagert sich Semicarbazid an, so an das Isobutenyl-p-kresylketon, bei dem nicht das echte Semicarbazon entsteht, sondern nur das Anlagerungsprodukt[3]):



Doch liefert das Prophenyl-phenylketon und das Propenyl-p-anisylketon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ in 1—2 Tagen leicht das normale Semicarbazinosemicarbazon[3]).

Bei cyclischen Ketonen, wie beim Cyclohexenon[4]) und Campherphoron[5]) entstehen Verbindungen letzterer Art ebenfalls, doch verhältnismäßig langsam.

Das Verhalten der α-β-ungesättigten Ketone gegen Semicarbazid kann ebenso wie das gegen Hydroxylamin in gewissen Fällen zur Unterscheidung von $\Delta\beta,\gamma$-Ketonen benutzt werden, da diese an der Doppelbindung nicht addieren. So liefern die Allylalkylketone $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ sofort Monosemicarbazone, die isomeren Propenylketone $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$: dagegen *Semicarbazino-semicarbazone*[6]), z. B.



Beim Umkrystallisieren spalten diese Verbindungen zuweilen Semicarbazid ab, das dann Anlaß zur Bildung von *Hydrazo-dicarbonamid* gibt

[1]) Tiemann, B. *33*, 562 (1900).
[2]) Rupe und Schlochoff, B. *36*, 4377 (1903); Rupe und Keßler, B. *42*, 4503 (1909); Rupe, Werder und Takagi, H. c. A. *1*, 309 (1918).
[3]) v. Auwers, A. *421*, 13 (1920); B. *54*, 989 (1921).
[4]) Mazurewitsch, C. 1914, I, 1653. [5]) Wallach, A. *331*, 326 (1904).
[6]) Blaise, C. r. *138*, 1106 (1904).

(Rupe, Blaise). Weitere Literatur vgl. bei Blaise und Maire[1]) (Vinylalkylketone), Semmler[2]) (Umbellulon).

17. Anlagerung von Alkohol.

Die Anlagerung von Alkohol erfolgt am leichtesten durch die Einwirkung von **Natriumäthylat,** seltener durch **Alkohol** direkt. Sie ist bisher nur beobachtet, wenn konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind, nämlich eine Äthylenbindung mit einer CO- oder NO_2-Gruppe verknüpft ist.

Bei der Darstellung von Crotonnitril aus Jodallyl und Cyankalium in alkoholischer Lösung entsteht so *Äthoxybutyronitril* $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$[3]).

Bei der Einwirkung von Natriummethylat, -äthylat, -isobutylat auf Fumar- oder Maleinsäureester in alkoholischer Lösung entstehen die entsprechenden *Alkoxybernsteinsäureester* $COOR \cdot CH(OR) \cdot CH_2 \cdot COOR$[4]), und ebenso liefert Akrylsäureester *Alkoxy-propionsäureester.* Eine Addition findet nicht statt bei Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimtsäure und Äthylcumarsäure[5]).

Besonders leicht erfolgt die Addition bei ungesättigten Malonestern der Formel $= C : C(COOR)_2$. So entsteht bei der Verseifung des Benzalmalonesters mit alkoholischem Kali die unbeständige Äthoxy-benzylmalonsäure[6]). Behandelt man Benzalmalonester oder einen ähnlichen Ester in ätherischer Lösung mit 1 Mol. nicht zu verdünnten Natriumäthylats, so erhält man ganz glatt die Natriumverbindung $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(COOR)_2$, die mit kaltem Wasser den *Äthoxy-benzylmalonester* liefert[7]). Der doppelt ungesättigte Cinnamylidenmalonester addiert Natriumäthylat nur in α-β-Stellung zu $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(COOR)_2$[8]). Acrolein und Crotonaldehyd addieren Alkohol (unter gleichzeitiger Acetalisierung) direkt z. B. zu *Äthoxy-propionaldehyd-acetal* $CH_2OC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$[9]).

Bei $\Delta\alpha,\beta$-Säuren der Fettreihe ist bisher festgestellt, daß die Anlagerung von Methyl- und Äthylalkohol auch direkt unter dem Einfluß **ultravioletter Strahlen** erfolgt. Crotonsäure liefert so *β-Methoxy-* bzw. *β-Äthoxy-buttersäureester*[10]).

Die α,β-ungesättigten Nitroverbindungen lagern an das konjugierte System der C-C- und N-O-Doppelbindung Alkohol, teils direkt, teils in Form von Natrium- oder Kaliumalkoholat an unter Bildung von Produkten, die die Addenden in 1,4-Stellung enthalten:

$$R \cdot CH : C(NO_2)R_1 \rightarrow R \cdot CH(OCH_3) \cdot C(:NO_2K) \cdot R_1.$$

p- und m-Nitro-α-nitrozimtsäureester addieren Methyl- und Äthylalkohol schon beim Umkrystallisieren daraus unter Bildung von $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot$

[1]) Blaise und Maire, C. r. *142*, 215 (1906).
[2]) Semmler, B. *41*, 3991 (1908).
[3]) Rinne, B. *6*, 389 (1873); Pinner, B. *12*, 2053 (1879).
[4]) Purdie, B. *14*, 2238 (1881); Chem. N. *52*, 169 (1885); Ber. *18*, Ref. 536 (1885).
[5]) Purdie und Marshall, Soc. *59*, 468 (1891); Ber. *24*, Ref. 855 (1891).
[6]) Claisen und Crismer, A. *218*, 143 (1883).
[7]) Liebermann, B. *26*, 1876 (1893). [8]) Hinrichsen, A. *336*, 202 (1904).
[9]) Newbury und Chamot, Am. *12*, 521 (1890); Newbury und Chalkin. Am. *12*, 524 (1890); Claisen, B. *31*, 1014 (1898).
[10]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1786 (1914).

$CH(OCH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot COOR$, löslich in Alkalien[1]). ω,p-Dinitrostyrol sowie ω-Nitrostyrol nehmen so keinen Alkohol auf, wohl aber p-Nitro-ω-bromnitrobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot NO_2$[2]), aber m- und p,$\omega$-Dinitrostyrol vereinigen sich mit alkoholischem Kali zu der Verbindung $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH : NO_2K$[3]).

Auch gewisse aromatische Nitroverbindungen, wie das Trinitrobenzol, das 9-Nitroanthracen, das 1-Nitronaphtalin, ferner das 1-Nitrocumaron sind zu der Addition befähigt[4]). Die Anlagerungsprodukte zeigen sehr interessante Umwandlungen.

18. Anlagerung von Mercaptanen, von Thioharnstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Mercaptane addieren sich an α-,β-ungesättigte Carbonylverbindungen unter dem Einfluß von gasförmiger **Salzsäure** oder in Eisessig durch **Chlorzink,** wobei in den Ketonen häufig noch die Ketogruppe unter Mercaptolbildung mitreagiert. Die Aufnahme des schwefelhaltigen Restes erfolgt in β-Stellung zum Carbonyl.

So liefert z. B. Mesityloxyd ein *Thio-äthylmercaptol* folgender Formel:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,C_2H_5SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3 + H_2O.$$

Bei höheren Mercaptanen, Amyl-, Phenylmercaptan, tritt manchmal nur Addition, keine Kondensation ein, so beim Benzalacetophenon, wobei *Phenylthiobenzyl-acetophenon* $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsteht. Doppelt ungesättigte Ketone, aliphatische wie aromatische, reagieren nur mit der Äthylenbindung, so das Phoron[5]):

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)(CH_3)_2.$$

In sehr glatter Weise erfolgt die Addition unter dem Einfluß von etwas **Piperidin** oder **Natriumäthylat,** wobei niemals Kondensation am Carbonyl eintritt. An doppelt ungesättigte Ketone kann man sowohl ein wie zwei Molekeln Mercaptan addieren. Zahlreiche Verbindungen lassen sich so in krystallisierter Form erhalten[6]). Aus Dibenzalaceton erhält man

$C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ und $(C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5)CH_2)_2CO$

Phenylthiobenzyl-benzalaceton — Di-phenylthio-dibenzylaceton

Auch ungesättigte Säuren sind zur Addition in manchen Fällen befähigt. Häufig sind hier, wie auch oben, die Oxydationsprodukte der Anlagerungsreaktion leichter zu isolieren als die Additionsprodukte selbst. Acrylsäure gibt so z. B. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Zimtsäure gibt in Eisessig-Salzsäure sehr leicht *Thiophenyl-hydrozimtsäure* $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5)CH_2 \cdot COOH$, ebenso α-Phenylzimtsäure, nicht dagegen α-Methyl- und α-Äthylzimtsäure[7]).

---

[1]) Friedländer und Mähly, A. *229*, 218 (1885).
[2]) Flürscheim, J. pr. *66*, 20 (1902).
[3]) Friedländer und Lazarus, A. *229*, 234 (1885).
[4]) Meisenheimer, A. *355*, 249 (1907); A. *323*, 205 (1902); Thiele und Häckel, A. *325*, 1 (1902); Halberkann, Diss., Rostock 1908.
[5]) Posner, B. *34*, 1395 (1901); *35*, 799 (1902); *37*, 502 (1904); *38*, 646 (1905); *40*, 4788 (1907). [6]) Ruhemann, P. Ch. S. *20*, 251 (1904); Soc. *87*, 17, 461 (1905).
[7]) Posner, B. *40*, 4788 (1907).

Auch Kohlenwasserstoffe können Mercaptane addieren, und zwar geht der schwefelhaltige Rest an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom. Trimethyläthylen addiert z. B. in Eisessig bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Thiophenol (nicht Äthylmercaptan); man erhält nach der Oxydation die Verbindung $(CH_3)_2CH \cdot CH(SO_2C_6H_5)CH_3$. Styrol geht über in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SC_6H_5$. Stilben addiert nicht, dagegen manche Terpene, wie Menthen[1]).

Thioharnstoff lagert sich in der Pseudoform $C(NH_2)(SH)=NH$ an Allylmalonester an unter Bildung eines vielleicht 7-gliedrigen Ringsystems[2]).

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ COOR \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array} \begin{array}{l} NH : C \cdot NH_2 \\ | \\ SH \end{array} = \begin{array}{l} CO \cdot N = C \cdot NH_2 \\ | \quad\quad | \\ COOR \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \quad S \end{array}$$

Einige α-β-ungesättigte Ketone vermögen sich mit Schwefelwasserstoff zu vereinigen. Ein solches Produkt ist das schon seit langem bekannte Schwefelwasserstoff-Carvon, das sich gut zur Isolierung des Carvons eignet und bei Gegenwart von Alkohol und Ammoniak entsteht[3]). Über analoge Verbindungen vgl. Wallach[4]).

Auch die Addition von Schwefel ist beobachtet worden, allerdings nur in wenigen Fällen, nämlich bei der Einwirkung auf ungesättigte Alkohole und Ester der Terpenreihe sowie einige ätherische Öle. Diese den Ozoniden an die Seite gestellten *Thioozonide* entstehen beim Erhitzen z. B. von Linalool, Linalyl-acetat, Geraniol u. a. mit Schwefel auf 160—170° unter Addition von drei Schwefelatomen an jede Doppelbindung, so daß Linalylacetat die Verbindung $C_{12}H_{20}O_2S_3$ und Linalool (unter Verlust von H_2S) das *Dithioozonid* $C_{10}H_{16}OS_5$ bildet[5]).

19. Anlagerung von Formaldehyd.

Formaldehyd lagert sich bei niedriger Temperatur an eine ganze Reihe ungesättigter Verbindungen der aromatischen und der Terpenreihe an, teils in 20—30%iger Schwefelsäure, teils in Eisessig, welcher 10% Schwefelsäure enthält. Die Konstitution der entstehenden Verbindungen ist noch nicht völlig geklärt, doch bilden sich entweder *primäre Alkohole* oder häufiger *Glycol-methylenäther* oder *Glycol-acetate*, die durch Verseifung in *Glycole* übergehen. So entsteht aus Styrol mit Trioxymethylen in Eisessigschwefelsäure *Phenyl-propylglycol-diacetat* bzw. der Methylenäther

$$C_6H_5 \cdot CH : CH_2 + 2\,CH_2O = C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} O \\ | \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ O \end{array} \quad \text{I} \quad \text{oder} \quad \text{II} \quad C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ O \end{array} \begin{array}{l} O \\ | \\ CH_2 \end{array}$$

und daraus Ia $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ oder IIa $C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH)_2$.

[1]) Posner, B. *38*, 646 (1905).
[2]) Johnson und Hill, Am. *45*, 356 (1911); C. *1911*, I, 1859.
[3]) Varrentrapp, 1849; Flückiger, B. *9*, 469 (1876).
[4]) Wallach, A. *279*, 385, 388 (1894); A. *343*, 32 (1905).
[5]) Erdmann, A. *362*, 133 (1908); P. Koch, D. R. P. 214950 (1909).

Sehr glatt reagieren analog Anethol und Isosafrol, ferner Cedren, Camphen, Limonen u. a. z. T. unter Bildung einatomiger Alkohole[1]).

20. Anlagerung von Säurechloriden und von Phosgen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wie Trimethyl-äthylen, Isobutylen, Tetramethyl-äthylen u. a. vereinigen sich mit aliphatischen Säurechloriden wie Acetylchlorid bei Gegenwart von **Chlorzink** heftig zu *Chlorketonen*, die oft von selbst oder beim Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure in ungesättigte Ketone übergehen[2]):

$$(CH_3)_2C{:}CH_2 + Cl\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2\cdot CCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2\cdot C{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$$

Analoge Produkte entstehen unter dem Einfluß von **Aluminium-bromid** oder **-chlorid** bei niedriger Temperatur in Schwefelkohlenstoff. Aus Propylen und Acetylbromid entsteht so *Pentenon*[3]):

$$CH_3\cdot CO\cdot Br + CH_2:CH\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3) \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3.$$

Die Zwischenprodukte lassen sich zuweilen isolieren. Noch besser als Aluminiumchlorid wirkt zuweilen **Zinntetrachlorid**[4]). So erhält man in guter Ausbeute aus Tetrahydrobenzol *Tetrahydro-acetophenon*.

Die Anlagerung von Phosgen scheint bisher nur beim Äthylen beobachtet zu sein, das damit in das *Chlorid der β-Chlorpropionsäure* übergeht[5])

$$CH_2:CH_2 + COCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot COCl.$$

21. Anlagerung von Blausäure.

Die Addition von Blausäure an die Doppelbindung erfolgt nur bei Anwesenheit ungesättigter konjugierter Gruppen, also bei Ketonen, Säuren oder deren Nitrilen, und zwar in derselben Weise wie bei den bisher genannten Additionen.

So lagert sich Blausäure an Crotonnitril an unter Bildung von *Brenzweinsäurenitril*, aber nur mit geringer Ausbeute[6]):

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot CN + HCN = CH_3\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CN.$$

Leicht gelingt die Anlagerung bei den Estern ungesättigter Säuren, wenn an dem einen Äthylenkohlenstoff zwei ungesättigte Radikale sich befinden, wie z. B. bei den Alkylidenmalonestern. Die Anwendung freier Blausäure ist nicht nötig, eine wäßrige Lösung von Cyankalium bewirkt das gleiche. So liefert Benzalmalonester in alkoholischer Lösung *Cyanbenzylmalonester* $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(COOR)_2$, der aber sofort durch das freiwerdende Alkali verseift und unter Abgabe von Kohlensäure in *Phenyl-cyanpropionsäure* $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot COOH$ übergeführt wird. Analog verhält sich Cumarin[7]). Der doppelt ungesättigte Cinnamylidenmalonester addiert Cyankalium (nicht

[1]) Prins, C. 1918, I, 168; *1919*, III, 1001; *1920*, I, 423.
[2]) Kondakow, C. *1894*, I, 1617. [3]) Krapiwin, C. *1910*, I, 1335.
[4]) Darzens, C. r. *150*, 707 (1910); C. *1910*, I, 1785.
[5]) Lippmann, A. *129*, 81 (1864). [6]) Claus, A. *191*, 33 (1878).
[7]) Bredt und Kallen, A. *293*, 338 (1896).

Blausäure), und zwar in 1,2-Stellung unter Bildung von *Cinnamenyl-bernsteinsäure* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$[1]).

Daß die Anwesenheit freier Blausäure häufig zur Addition nicht genügt, ja daß die Gegenwart starker Basen die Anlagerung sehr begünstigt, ist dann durch besondere Untersuchungen von Lapworth festgestellt worden. α-Phenylzimtsäurenitril gibt beim Schütteln mit konzentrierter Cyankaliumlösung mehr als 30% *Diphenyl-bernsteinsäurenitril*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \quad\| \\ C_6H_5 \cdot CH \end{array} + HCN = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \\ \quad| \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \end{array}$$

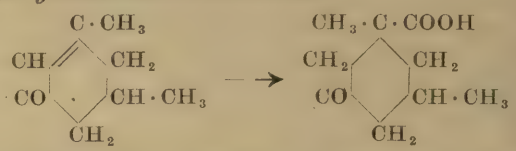
$\Delta\alpha,\beta$-Ketone addieren ebenso. Mesityloxyd mit überschüssigem Cyankalium in wäßriger Lösung erhitzt gibt das *Nitril der Mesitonsäure* $(CH_3)_2C(CN) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Phoron ebenso das *Phoron-nitril*[2]) usf.

Eine erhebliche Beschleunigung kann die Addition auch erfahren durch die Verwendung organischer Basen, wie Piperidin, Diäthylamin, Äthylamin u. a. So gelingt die Anlagerung an α-Phenyl-zimtsäurenitril, Benzal-acetessigester, Benzalaceton, Mesityloxyd, Dimethyl-cyclohexenon u. a.[3]).

Darstellung von α-Phenylbernsteinsäure aus Benzalacetessigester. 5 g des Esters werden mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und 5 Tropfen Piperidin versetzt. Nach einigen Stunden gibt man 33%ige Natronlauge hinzu und verseift durch mehrtägiges Kochen am Rückflußkühler, säuert an und entzieht durch Äther 1 g *Phenylbernsteinsäure.*

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot COOR \\ \quad\| \\ CH \cdot C_6H_5 \end{array} + HCN \longrightarrow \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \quad| \\ CH(C_6H_5) \cdot COOH \end{array}$$

Das α-β-ungesättigte Dimethylcyclohexenon gibt etwa 55% Ausbeute an *Dimethyl-cyclohexanon-carbonsäure*:



Alkyliden-cyanessigsäuren liefern mit Blausäure bei Gegenwart von Basen fast quantitativ Doppelnitrile vom Typus:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : C(CN) \cdot COOH \\ \quad + CN\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad |\quad\ | \\ \quad\quad CN\ CN \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \quad\quad |\quad\ | \\ \quad\quad CN\ CN \end{array},$$

woraus *Alkyl-bernsteinsäuren* hervorgehen[4]).

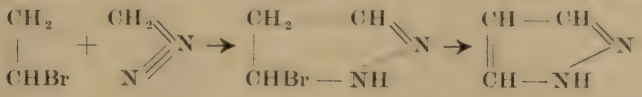
Anlagerung von Blausäure an Carvon[5]), an Pulegon[6]), dagegen an Benzoylacrylsäure[7]).

22. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester und Stickstoffwasserstoffsäure.

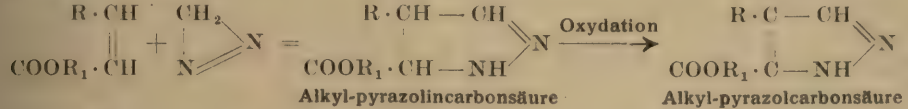
Die Addition von Diazomethan an ungesättigte Kohlenwasserstoffe vollzieht sich nur schwer, z. B. beim Styrol, das damit erst in der Wärme

[1]) Thiele und Meisenheimer, A. *306*, 247 (1899).
[2]) Lapworth, P. Ch. S. *19*, 189 (1903); Soc. *85*, 1214 (1904); Soc. *97*, 38 (1910).
[3]) Knoevenagel, B. *37*, 4070 (1904).
[4]) Lapworth, P. Ch. S. *20*, 245 (1904). [5]) Lapworth, Soc. *89*, 945 (1906).
[6]) Clarke u. Lapworth, Soc. *89*, 1869 (1906). [7]) Bougault, C. r. *146*, 936 (1908).

3-Phenylpyrazolin bildet. Stilben und Trimethyläthylen reagieren nicht mit Diazomethan, sehr lebhaft dagegen Vinylbromid, wobei aus dem primär gebildeten *Brompyrazolin* quantitativ *Pyrazol* entsteht (einfache Darstellung)[1]).



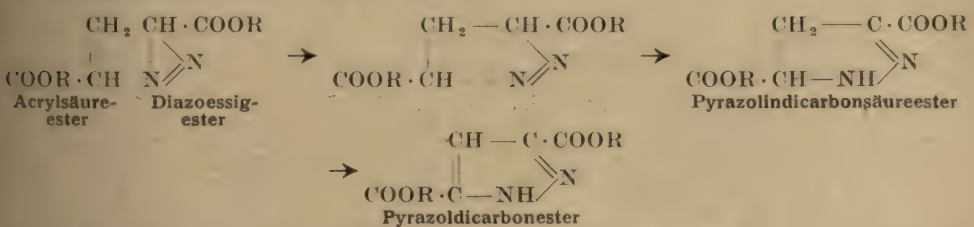
Die Addition von Diazomethan an die Ester α-β-ungesättigter Säuren vollzieht sich in der Weise, daß das Kohlenstoffatom des Diazomethans an das β-Kohlenstoffatom der ungesättigten Säure tritt und sich eine *Pyrazolincarbonsäure* bildet:



Die Konstitution des Anlagerungsproduktes ergibt sich aus der Oxydation, wobei einheitliche *Alkylpyrazolcarbonsäuren* entstehen. Die Addition selbst vollzieht sich sehr leicht schon bei niedriger Temperatur in ätherischer Lösung[2]).

Diazomethan addiert sich ebenfalls quantitativ an Fumar- oder Maleïnsäureester unter Bildung von *Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester*[3]).

Ganz entsprechend sind die Additionsvorgänge bei der Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen, die schon vorher von Buchner untersucht waren. Besonders eignen sich die ungesättigten Säureester, weniger sind Kohlenwasserstoffe zur Anlagerung geneigt. Die entstehenden *Pyrazolincarbonsäureester* sind durch Brom leicht in Pyrazolderivate überführbar und gehen bei der Destillation unter Stickstoffabgabe in *Trimethylen-carbonsäureester* über[4]):



Darstellung von Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester. Man mischt Fumarsäureester und Diazoessigester in äquimolekularen Mengen (ein kleiner Überschuß von letzterem ist vorteilhaft), und erwärmt 40 g des Gemisches mit 80 ccm Ligroin (70—80°) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden. Danach gießt man das Ligroin von dem ausgeschiedenen dicken Öl ab, das nach dem Impfen mit einem Krystall bald erstarrt. Ausbeute sehr gut[5]).

Addition an Zimtsäureester vgl. Buchner und Dessauer[6]), an α-Bromzimtsäureester vgl. Buchner und Fritsch[7]).

[1]) Oliveri-Mandalà, G. *40*, I, 117 (1910); C. 1910, I, 1531.
[2]) v. Pechmann und Burkard, B. *33*, 3590, 3595, 3597 (1900).
[3]) v. Pechmann, B. *27*, 1890 (1894). [4]) Buchner, A. *273*, 228 (1893).
[5]) Buchner, A. *273*, 239 (1893). Zur Konstitution vgl. Bülow, B. *44*, 3710 (1911); *45*, 3349 (1912); Buchner, B. *45*, 117 (1912); Buchner und Darapsky, B. *45*, 797 (1912); Darapsky, B. *46*, 218 (1913).
[6]) Buchner und Dessauer, B. *26*, 258 (1893).
[7]) Buchner und Fritsch, B. *26*, 256 (1893).

Auch Stickstoffwasserstoffsäure scheint sich an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anzulagern. Mit Chinon verbindet sie sich in Benzollösung zu dem sehr explosiven *Triazo-hydrochinon*[1]).

$$C_6H_4O_2 + N_3H = C_6H_3(OH)_2 \cdot N_3.$$

23. Anlagerung von magnesiumorganischen Verbindungen.

Magnesiumorganische Verbindungen reagieren nach Kohler[2]) mit zahlreichen α,β-ungesättigten Ketonen und Säuren nicht unter Bildung von tertiären Alkoholen, sondern unter Anlagerung an die Doppelbindung, oder es können beide Reaktionen nebeneinander verlaufen. Für eine ungesättigte Carbonylverbindung $\cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$ sind folgende Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden:

1. Ungesättigte Aldehyde (R = H) bilden ausnahmslos normal tertiäre Alkohole.
2. Ungesättigte Ketone (R = CH_3) reagieren teils ebenso wie die Aldehyde, teils nach 3.
3. Ungesättigte Ketone (R = C_6H_5) addieren Mg-verbindungen in 1,4-Stellung unter Anlagerung an die Doppelbindung.
4. Bei ungesättigten Estern (R = OR) wird entweder die Alkoxylgruppe ersetzt oder es erfolgt Addition an die Doppelbindung, letzteres in der Hauptsache. Ebenso scheint der Verlauf zu sein, wenn R = Cl oder NH_2 ist. Nur bei Magnesiumjodmethyl scheinen sich stets Derivate eines tertiären Alkohols zu bilden.

Man hat also folgende Umsetzungen:

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + R \cdot MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH) \cdot CH_3 \cdot R.$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + R \cdot MgBr \rightarrow C_6H_5CHR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$

$C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot COOCH_3 + R \cdot MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot CHR \cdot CHBr \cdot COOCH_3$ neben $C_6H_5 \cdot CHR \cdot CHBr \cdot CO \cdot R.$

Der Reaktionsverlauf wird jedoch auch von den in α-Stellung befindlichen Atomen oder Gruppen beeinflußt. Sogenannte negative Gruppen begünstigen die 1,4-Addition. Bei α-Cyanzimtsäureester erfolgt durch alle Magnesiumverbindungen die letztere Umsetzung, so liefert Magnesiumbrombenzol *α-Cyandiphenyl propionester*, Magnesiumjodmethyl *α-Cyanphenylbuttersäureester*:

$$(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(CN) \cdot COOR \text{ bzw. } CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN)COOR.$$

Beim Benzalmalonester erfolgt ebenfalls Anlagerung in 1,4-Stellung. C_6H_5MgBr liefert also Diphenylmethyl-malonester

$$C_6H_5 \cdot CH : C(COOR)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot CH(COOR)_2.$$

Doppelt ungesättigte Ketone und Säureester reagieren ebenfalls unter Addition an die Doppelbindung[3]). Cinnamyliden-acetophenon gibt z. B. mit C_6H_5MgBr *Styryl-phenyl-propiophenon*

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

[1]) Oliveri-Mandalà, C. *1905*, II, 596, 1100; G. *45*, I, 307, II, 120 (1915).

[2]) Kohler, Am. *31*, 642 (1904); C. 1904, II, 444; Kohler und Johnstin, Am. *39*, 35 (1905); C. 1905, I, 523; Kohler und Reimer, Am. *33*, 333 (1905); C. 1905, I, 1389; Kohler, Am. *34*, 132 (1905); C. 1905, II, 1021; Am. *35*, 386 (1906); C. 1906, II, 46. [3]) Kohler, B. *38*, 1203 (1905).

Die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen sind in Tabellen zusammengestellt[1]).

24. Anlagerung von Malonester, Acetessigester und verwandten Verbindungen, von Aldehyden und Ketonen, Nitroparaffinen.

An zahlreiche ungesättigte Verbindungen lagert sich unter dem Einfluß von Basen Malonsäureester, Acetessigester oder ein anderer Ester von verwandtem Typus (Cyanessigester, Oxalessigester, Phenylessigester) an, wozu erforderlich ist, daß der Doppelbindung eine Carbonylgruppe benachbart ist. Die Anlagerung gelingt also nicht bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen, auch nicht bei β-γ- oder γ-δ-ungesättigten Carbonylverbindungen, ferner nicht bei α-β-ungesättigten Ketoximen und Säureamiden[2]).

Eine scheinbare Ausnahme macht der β-Benzalpropionsäureester $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOR$, der Malonester addiert; doch dürfte das auf eine vorherige Verschiebung der Doppelbindung in die α-β-Stellung zurückzuführen sein[3]).

Die Anlagerung erfolgt nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{lll} COOR \cdot CH_2 \cdot COOR & COOR \cdot CH \cdot COOR & COOH \cdot CH_2 \\ = & | & \rightarrow \quad | \\ + R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} COOR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 & COOR \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 & COOR \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \\ = & | & \rightarrow \quad | \quad | \\ + R \cdot CH : CH \cdot COOR & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOR & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \end{array}$$

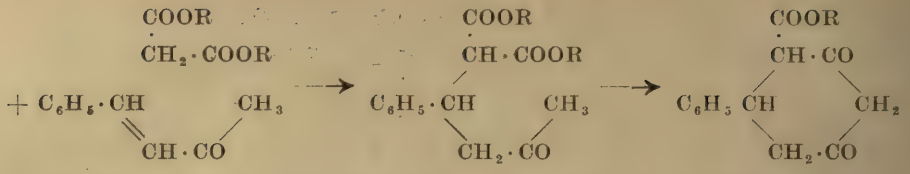
Im zweiten Falle kann also noch Alkoholabspaltung erfolgen unter Bildung eines Alkyl- oder *Aryl-hydro-resorcylsäure-esters*. Auch im Falle 1 kann ein solcher Ringschluß erfolgen, wenn das neben dem Carbonyl befindliche Radikal R zur Abspaltung von Alkohol befähigt ist, also ein CH_3 oder CH_2, nicht dagegen, wenn es C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$ ist. Die richtige Deutung der letzten Reaktion[4]) ist von Vorländer[5]) und gleichzeitig von Knoevenagel[6]) gegeben worden.

Die Anlagerung kann in absolut alkoholischer Lösung durch **Natriumalkoholat** bewirkt werden, erfolgt eventuell auch durch Natriummalonester in trockenem Äther bei verschieden langer Einwirkung. Die Anlagerung des Acetessigesters an α-β-ungesättigte Säuren geht nicht so glatt vor sich, ein erheblicher Teil von beiden Bestandteilen bleibt unverändert. An Stelle des Natriumäthylats kann mit sehr gutem Erfolge auch eine geringe Menge **Diäthylamin** oder **Piperidin** angewandt werden[7]).

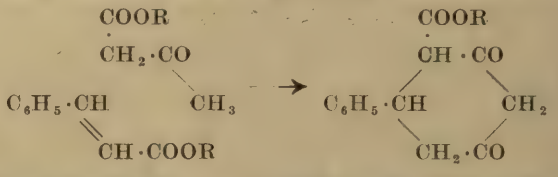
Addition von Malonester an Benzalaceton. Natriummalonsäureester (1 Mol.) und Benzalaceton (1 Mol.) reagieren in alkoholischer Lösung unter Erwärmen miteinander. Nach 2—3stündigem Kochen reagiert die Mischung neutral und das Natriumsalz des *Phenyldihydro-resorcylsäureesters* scheidet sich ab. Aus seiner wäßrigen Lösung fällen Säuren den freien Ester[8]).

---

[1]) Kohler, Am. *38*, 511 (1908); C. 1908, I, 225; vgl. ferner Kohler, Am. *36*, 529 (1907); C. 1907, I, 559.
[2]) Vorländer, A. *294*, 298, 332 (1897); A. *345*, 206 (1906).
[3]) Vorländer und Strunck, A. *345*, 233 (1906).
[4]) Michael, J. pr. *35*, 349 (1887); Michael und Freer, J. pr. *43*, 390 (1891).
[5]) Vorländer, A. *294*, 253 (1897); *304*, 1 (1899).
[6]) Knoevenagel, A. *297*, 134 (1897).
[7]) Knoevenagel, B. *27*, 2339 (1894). [8]) Vorländer, B. *27*, 2054 (1894).



Dasselbe Produkt entsteht auch aus Acetessigester und Zimtsäureester[1]):



Addition von Acetessigester an Acrylsäureester. 11,5 g Natrium werden in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung mit 70 g Acetessigester und 50 g Acrylsäureester versetzt. Nach 24stündigem Stehen oder 10—20 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung vollendet. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird der Alkohol abdestilliert und der *Acetyl-glutarsäureester* mit Äther ausgezogen, der bei 174—177° bei 30 mm Druck überdestilliert[2]):

$$\begin{array}{l} COOR\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad + CH_2{:}CH\cdot COOR \end{array} = \begin{array}{l} COOR\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad CH_2\cdot CH_2\cdot COOR \end{array}$$

Genau so vollzieht soch die Bildung der *Phenylglutarsäure* aus Zimtsäureester und Natriummalonester[3]).

In manchen Fällen gelingt die Addition nicht oder nur schlecht in alkoholischer Lösung, da, wie Vorländer[4]) nachwies, die Reaktion der Ketomethanderivate mit den ungesättigten Verbindungen in alkoholischer oder wäßriger Lösung umkehrbar ist. So addiert Pulegon in Benzol gelöst sehr leicht Natriummalonester, in alkoholischer Lösung wird unverändertes Pulegon zurückgewonnen[5]).

Auch an ungesättigte zweibasische Säuren findet eine Anlagerung von Malonester und Acetessigester statt. So kann man z. B. aus Natriummalonester und Fumarsäureester leicht *Tricarballylsäure* erhalten[6]):

$$CHNa(COOR)_2 + \begin{array}{l} CH\cdot COOR \\ \vdots \\ CH\cdot COOR \end{array} = \begin{array}{l} (COOR)_2\cdot CH\cdot CH\cdot COOR \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CHNa\cdot COOR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2\cdot COOH \end{array}$$

Der doppelt ungesättigte Sorbinsäureester addiert Malonsäureester nicht in α-β-Stellung, sondern — gemäß der Anlagerung der Halogene und des Wasserstoffs — ausnahmsweise in 1,4-Stellung[7]):

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot COOR \\ \quad + CH_2(COOR)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot COOR \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH(COOR)_2 \end{array}$$

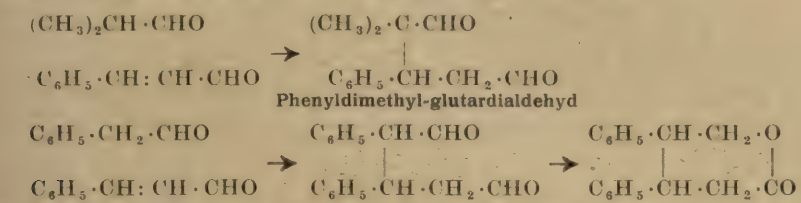
Andererseits addiert der Cinnamenylacrylsäureester normal in 1,2-Stellung[8]).

---

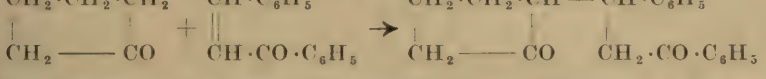
[1]) Michael und Freer, J. pr. *43*, 390 (1891).
[2]) Vorländer und Knötzsch, A. *294*, 317 (1897).
[3]) Michael, J. pr. *35*, 352 (1887). [4]) Vorländer, B. *33*, 3185 (1900).
[5]) Vgl. auch Vorländer und Köthner, A. *345*, 158 (1906).
[6]) Auwers, Köbner und Meyenburg, B. *24*, 2887 (1891); Michael und Schulthess, J. pr. *45*, 56 (1891); Ruhemann und Browning, Soc. *73*, 727 (1899).
[7]) Vorländer, Weißheimer und Sponnagel, A. *345*, 227 (1906).
[8]) Vorländer, Gröbel und Staudinger, B. *36*, 2339 (1903).

Auch Benzalanilin vermag sich an gewisse Ketone zu addieren[1]).

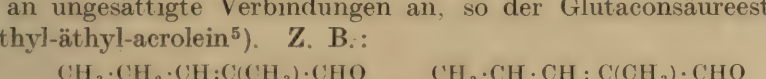
Die Mannigfaltigkeit der Reaktion geht ferner daraus hervor, daß auch einfache Aldehyde und Ketone der aliphatischen und aromatischen Reihe, sowie cyclische Ketone sich an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen anlagern können, und zwar besonders unter dem Einfluß von **Natrium-** oder **Kaliummethylat,** wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:



Hier wird der gebildete *Diphenyl-glutardialdehyd* durch weiteres Methylat in *β,γ-Diphenyl-valerolacton* umgelagert, eine Reaktion, die auch bei anderen ähnlich gebauten Stoffen eintritt[2]). Bei einem cyclischen Keton z. B. findet die Addition folgendermaßen statt[3]):



Ferner lagern sich ungesättigte Aldehyde und Säuren, sofern sie an dem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoff mindestens ein H-atom enthalten, an ungesättigte Verbindungen an, so der Glutaconsäureester[4]) und das Methyl-äthyl-acrolein[5]). Z. B.:



Endlich unterliegen Nitroparaffine, wie Nitromethan und Nitroäthan der gleichen Anlagerung, wenn sie in Form ihrer Natriumsalze in methylalkoholischer Lösung mit Benzal-acetophenon, Benzalmalonester u. a. zusammengebracht werden[6]):

Die Anlagerung von Cyanessigester vollzieht sich genau so wie die von Acetessigester oder Malonester[7]).

25. Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Phenole addieren sich leicht unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure an ungesättigte Ver-

[1]) Schiff, B. *31*, 205, 601 (1898); *35*, 4325 (1902); Rabe, B. *35*, 3947 (1902); Franzis, B. *36*, 937 (1903).

[2]) Meerwein, J. pr. *97*, 225 (1918); B. *53*, 1829 (1920).

[3]) Stobbe, J. pr. *86*, 209 (1912).

[4]) Ingold, Soc. *119*, 329, 341, 492 (1921).

[5]) Meerwein, B. *53*, 1832 (1920).

[6]) Kohler, Am. Soc. *38*, 889 (1916); *41*, 764 (1919).

[7]) Vgl. Wohl und Maag, B. *43*, 3281 (1910); Hope und Perkin, Soc. *99*, 762 (1911); Ingold, Soc. *119*, 329 (1921).

bindungen; besonders die Homologen des Benzols, wie Toluol, Xylol, Pseudocumol u. a. sind dazu befähigt, ferner Phenol, die Kresole, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin. Von olefinischen Verbindungen ist hauptsächlich das Styrol geeignet, ferner aber auch Amylen, Hexylen, Dihydronaphtalin und Terpene. Beim Styrol erfolgt die Addition des Benzolrestes stets an das α-Kohlenstoffatom:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH : CH_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OH$$
$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_5 \cdot CH : CH_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$$

und zwar am besten, indem man die Komponenten in äquimolekularen Mengen mischt und mit dem zehnfachen Volumen einer Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig 1—2 Tage lang stehen läßt[1]).

Auch an gewisse ungesättigte Säuren wie Zimtsäure und besonders Allozimtsäure addiert sich unter denselben Bedingungen Phenol, Xylol usw.[2]), z. B.:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH = C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_4 \cdot OH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Benzalacetophenon gibt mit Benzol und konz. Schwefelsäure bei sechstägigem Schütteln *Diphenyl-propiophenon* $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$[3]).

Besonders leicht lagern sich Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von **Aluminiumchlorid** an viele ungeättigte Säuren an[4]), und zwar scheint es gleichgültig zu sein, in welcher Lage sich die doppelte Bindung zur Carboxylgruppe befindet, da freiwerdende Salzsäure sich zuerst unter Bildung einer halogenierten Säure anlagert und die Halogensäure sich dann nach Art der Friedel-Craftsschen Reaktion umsetzt. So entsteht aus der sog. Phenylisocrotonsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ *γ,γ-Diphenyl-buttersäure* $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Crotonsäure *$\beta$-Phenylbuttersäure* $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und analog reagieren Allylessigsäure, β,γ-Hydrosorbinsäure, Tiglinsäure, Zimtsäure u. v. a.

Im Gegensatz dazu soll sich nach Marcusson[5]) Benzol und Homologe, Naphtalin, Anthracen u. a. mittels Aluminiumchlorid nur an ungesättigte Säuren addieren, die die Doppelbindung nicht in α,β-Stellung enthalten. So gibt Ölsäure und noch leichter Elaidinsäure glatt *Phenylstearinsäure*, während Crotonsäure und Zimtsäure nicht reagieren sollen. Vermutlich wird dieser Unterschied nur auf die Dauer der Einwirkung zurückzuführen sein.

26. Anlagerungsreaktionen der Ketene.

Ketene entstehen nach Staudinger[6]) durch Halogenentziehung aus halogenierten Säurechloriden und zeigen in sehr ausgesprochenem Maße die

---

[1]) Königs, B. *23*, 3144 (1890); *24*, 179, 3889 (1891); Krämer und Spilker, B. *23*, 2169, 3269 (1890); B. *24*, 2785 (1891); Brochet, C. r. *117*, 115 (1893).

[2]) Liebermann und Hartmann, B. *24*, 2582 (1891); *25*, 957 (1892).

[3]) Kohler, Am. *31*, 642 (1904); C. 1904, II, 446.

[4]) Eykman, C. *1907*, II, 2045; C. *1908*, II, 1100.

[5]) Marcusson, Z. Ang. *33*, 234 (1920).

[6]) Staudinger, B. *38*, 1735 (1905); B. *39*, 968, 3062 (1906); *41*, 4465 (1908). Vgl. auch Staudinger, Die Ketene, Stuttgart 1912.

Reaktionen ungesättigter Verbindungen. Weitere Methoden zur Gewinnung vgl. Wilsmore[1]) und Schroeter[2]).

Über die Darstellung und Umsetzungen s. J. Schmidt, 3. Bd.

Die Ketene addieren unter heftiger Reaktion in ätherischer Lösung Wasser, wobei *Säuren* entstehen:

$$(C_6H_5)_2C:CO + H_2O = (C_6H_5)_2CH\cdot COOH$$

in Benzollösung bildet sich beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure das *Säureanhydrid*. Mit Alkohol entstehen *Ester*, mit ätherischer Anilinlösung *Anilide*, mit trockenem Ammoniak *Säureamide*, mit trockenem Salzsäuregas in Benzollösung *Säurechloride*. Auch an ungesättigte Verbindungen lagern sich Ketene an, so an Cyclopentadiën, an Benzalanilin. Mit letzterem bilden sich *β-Lactame*[3]):

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\cdot C:CO \\ + C_6H_5\cdot CH:NC_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot CO \\ | \quad \diagdown \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NC_6H_5\end{matrix}$$

Auch mit tertiären Basen entstehen Additionsprodukte[4]). Umsetzungen treten ferner ein mit ungesättigten Aldehyden und Ketonen[5]), mit Chinonen[6]), wobei *β-Lactone* entstehen, mit Diazoessigester[7]), mit Stickstoffwasserstoffsäure[8]) u. a.

27. Sprengung der Doppelbindungen.

Über die Sprengung von Doppelbindungen durch Oxydationsmittel vgl. Oxydation, Gr. XV 1, S. 107, XVI 12, S. 127; XVI 14 B, S. 137.

Zuweilen wird eine hydrolytische Spaltung an der Stelle der Doppelbindung unter dem Einfluß von verdünnten Säuren oder Alkalien beobachtet. So werden Mesityloxyd und Phoron durch längeres Sieden mit verdünnter **Schwefelsäure** vollständig gespalten in zwei Molekeln *Aceton* bzw. *Aceton* und *Mesityloxyd*[9]):

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2CO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

Benzyliden-brenztraubensäure wird durch **Alkalien** gespalten[10]):

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot COOH \rightarrow C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot COOH$$

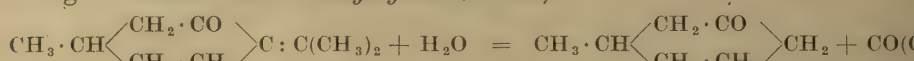
und ebenso Benzhydryliden-brenztraubensäure $(C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot COOH$[11]).

Ganz analog zerfällt Citral, wenn man es mit der gleichen Menge **Kaliumcarbonat** und der zehnfachen Menge Wasser erhitzt, in *Acetaldehyd* und *Methylheptenon*, nicht dagegen durch Säuren, da es dabei anderweitige Veränderungen erleidet[12])

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CHO + H_2O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CHO$$

[1]) Wilsmore, Soc. *91*, 1939 (1907); B. *41*, 1025 (1908).
[2]) Schroeter, B. *42*, 1269 (1909).
[3]) Staudinger, B. *40*, 1145 (1907); A. *356*, 516 (1907).
[4]) Wedekind und Miller, B. *42*, 1269 (1909); Staudinger, Klever und Kober, A. *374*, 1 (1910). [5]) Staudinger, B. *42*, 4249 (1909).
[6]) Staudinger und Bereza, A. *380*, 243 (1911).
[7]) Staudinger, H. c. A. *3*, 840 (1920); *4*, 3 (1921).
[8]) Oliveri-Mandalà, C. *1913*, II, 668.
[9]) Claisen, A. *180*, 19 (1876). [10]) Claisen, B. *14*, 2472 (1881).
[11]) Staudinger und Reber, H. c. A. *4*, 3 (1921).
[12]) Verley, Bl. [3], *17*, 175 (1897).

Pulegon wird durch Erhitzen mit wasserfreier **Ameisensäure** oder **Mineralsäuren,** besser durch bloßes Erhitzen mit **Wasser** im Autoklaven glatt zerlegt in *Aceton* und *Methylcyclohexanon*[1]):



Campherphoron erleidet die gleiche Spaltung, aber nur durch **Alkalien,** wobei Aceton und 1-Methylpentanon-(2) entsteht[2]), ebenso das Dicumarketon[3]).

Die Spaltung kann also stattfinden, wenn das eine der durch Doppelbindung verknüpften Kohlenstoffatome sich einer Carbonylgruppe benachbart befindet.

28. Polymerisationen.

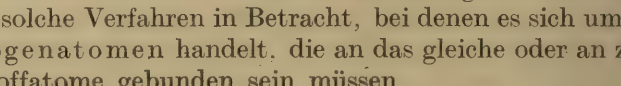
Die häufig bei der Darstellung von Olefinen durch starke Säuren, Chlorzink usw., ferner bei Belichtungen beobachteten Polymerisationen sind in einem besonderen Kapitel behandelt.

II. Acetylen und seine Derivate.

A. Darstellung von Acetylenverbindungen und deren Umlagerungen.

Die Acetylenverbindungen enthalten nach der landläufigen Auffassung, zwei dreifach miteinander verbundene Kohlenstoffatome, einen Atomkomplex, dessen Unbeständigkeit durch die starke Ablenkung der Valenzen des tetraëdrischen Kohlenstoffatoms, wie sie für die Herstellung der dreifachen Bindung erforderlich ist, erklärt werden kann. (Baeyers „Spannungstheorie".) Für die Herstellung von Acetylenverbindungen kommen außer synthetischen Methoden, die weiter unten bei den Metallverbindungen kurz erwähnt werden sollen, fast nur solche Verfahren in Betracht, bei denen es sich um Abspaltung von zwei Halogenatomen handelt, die an das gleiche oder an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen.

Man behandelt zu dem Zweck die Dibromide der Olefine oder die Aldehyd- bez. Ketonchloride mit **alkoholischem Kali**[4]), wobei intermediär *Monobromolefine* entstehen, die oft erst bei höherer Temperatur in *Acetylene* übergehen.



An Stelle des alkoholischen Kali empfiehlt sich noch mehr, **getrocknetes gepulvertes Ätzkali** anzuwenden, evtl. unter etwas vermindertem Druck[5]), da durch dieses Mittel Umlagerungen vermieden werden.

---

[1]) Wallach, A. *289*, 338, 340 (1896); B. *32*, 3338 (1899).
[2]) Wallach, A. *331*, 318 (1904). [3]) Decker u. Felser, B. *41*, 2997 (1908).
[4]) Sawitsch, A. *119*, 184ff. (1861); Eltekow, B. *10*, 2058 (1877); Henry, B. *7*, 759 (1874); Bruylants, B. *8*, 406 (1875); Béhal, Bl. *49*, 581 (1888).
[5]) Krafft, B. *25*, 2246 (1892).

Nach den Untersuchungen von Faworsky[1]) erleiden nämlich monosubstituierte Acetylene, die ein primäres Alkyl enthalten, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° eine Umlagerung in *disubstituierte symmetrische Acetylenkörper*[2]).

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C{:}CH \;=\; CH_3 \cdot C{:}C \cdot CH_3$$
$$C_3H_7 \cdot C{:}CH \;=\; C_2H_5 \cdot C{:}C \cdot CH_3$$

Eine Ausnahme macht das Allylen, das unter denselben Bedingungen Alkohol addiert unter Bildung von $CH_3 \cdot C(OC_2H_5){:}CH_2$ (Faworsky).

Acetylene mit zwei dreifachen Bindungen unterliegen der gleichen Umlagerung:

$$\underset{\text{Dipropargyl}}{CH{:}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}CH} \rightarrow \underset{\text{Dimethyldiacetylen}}{CH_3 \cdot C{:}C \cdot C{:}C \cdot CH_3}$$

Isopropylacetylen, mit einem sekundären Radikal, wird zu einem *Allenkörper* umgelagert:

$$(CH_3)_2CH \cdot C{:}CH \rightarrow (CH_3)_2C{:}C{:}CH_2,$$

Acetylene mit tertiärer Gruppe werden nicht verändert. Diese Umlagerung ist auch in vielen anderen analogen Fällen beobachtet worden[3]).

Die umgekehrte Reaktion läßt sich bewirken durch Erhitzen der disubstituierten Acetylene mit **metallischem Natrium** im Rohr auf 100° oder höher, wobei das Natriumsalz des monosubstituierten Acetylens entsteht):

$$C_2H_5 \cdot C{:}C \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}CH$$

Körper vom Allentypus, wie Allen selbst oder Dimethylallen, lagern sich unter der Einwirkung von Natrium in Acetylene um[4]):

$$CH_2{:}C{:}CH_2 \rightarrow CH_3 \cdot C{:}CH$$
$$(CH_3)_2C{:}C{:}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot C{:}CH$$

Für die Darstellung des Acetylens kommt heute nur noch das Calciumcarbid in Betracht, das beim Zusammenbringen mit Wasser stürmisch *Acetylen* liefert.

Zur Befreiung von Schwefel- und Phosphorverbindungen schickt man das Gas am besten zuerst durch eine schwach saure Kupfersulfatlösung, sodann durch mit Bimsstein gefüllte Türme, die mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure beschickt sind[5]). Die Reinigung kann auch geschehen, indem man das Gas durch stark basischen Chlorkalk und dann durch eine Bleiacetatlösung (1 : 2) leitet[6]).

Die Darstellung aus Acetylendicarbonsäure, deren Silbersalz beim Erwärmen oder auf Zusatz einer Säure Kohlendioxyd verliert und Acetylensilber bzw. Acetylen liefert[7]), hat keine präparative Bedeutung.

Phenylacetylen wird am besten aus den halogenierten Styrolen gewonnen, indem man Acetophenon durch Phosphorpentachlorid in rohes α-Chlorstyrol

[1]) Faworsky, B. *20*, Ref. 781 (1887); *21*, Ref. 614 (1888).

[2]) Zusammenfassende Abhandlung Faworsky, J. pr. *44*, 208, 229 (1891). Vgl. auch Krafft und Reuter, B. *25*, 2243 (1892); Krafft, B. *29*, 2236 (1896).

[3]) Vgl. z. B. Béhal, Bl. *49*, 581 (1888); Krafft und Reuter, B. *25*, 2245 (1892).

[4]) Faworsky, B. *21*, Ref. 177 (1888); J. pr. *37*, 382, 417, 423 (1888); Béhal, Bl. [2], *49*, 581 (1888); Gustavson und Demjanoff, J. pr. *38*, 206 (1889); Kukuritschkin, C. *1904*, I, 577.

[5]) Ullmann, C. *1899*, II, 19; Matthews, C. *1900*, I, 789.

[6]) Erdmann, Fr. *46*, 125 (1907). [7]) Lossen, A. *272*, 139 (1893).

oder Zimtsäure in ω-Bromstyrol überführt, und diese durch Erhitzen mit wenig Alkohol und 3 Mol. festen Ätzkalis auf 120—140° mit 60% Ausbeute in Phenylacetylen verwandelt[1]).

Auch durch Abspalten von Kohlendioxyd aus Phenylpropiolsäure entsteht bequem *Phenylacetylen*, indem man die Säure mit Anilin erhitzt[2]) oder indem man das Cuprisalz der rohen Säure darstellt und diese mit Wasserdampf behandelt, wobei der Kohlenwasserstoff übergeht[3]).

Auf verschiedenen Wegen lassen sich aus dem sog. Epidibromhydrin $CH_2:CHBr \cdot CH_2Br$ Acetylenkohlenwasserstoffe gewinnen, indem man es z. B. zuerst in Tribrompropylen $CHBr:CBr \cdot CH_2Br$ verwandelt und dies dann durch überschüssiges Magnesiumbrombenzol in *Phenylpropin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C:CH$ überführt, während die isomere Verbindung $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_3$ aus dem Bromid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr:CH_2$ durch alkoholisches Kali bei 110° entsteht[4]).

Alkohole und Amine der Acetylenreihe sind in einigen Fällen aus Halogenverbindungen dargestellt worden. α-Bromallylalkohol $CH_2:CBr \cdot CH_2OH$ geht durch Erhitzen mit wäßrigem Kali in *Propargylalkohol* $CH:C \cdot CH_2OH$ über[5]). Dibrompropylamin, mit Natriumäthylat behandelt, liefert *Propargylamin*[6]) $CH:C \cdot CH_2 \cdot NH_2$. In ähnlicher Weise entsteht *Propargyläthyläther* aus 1,2,3-Tribrompropan und alkoholischem Kali[7]):

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br + 3KOC_2H_5 = CH:C \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 + 3KBr + 2C_2H_5OH.$$

Die Aldehyde der Acetylenreihe lassen sich aus den Dibromiden der Acetale und nachfolgende Verseifung der Acetalgruppen durch verdünnte Schwefelsäure[8]) erhalten, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot C:C \cdot CHO$$

Die Säuren der Propiolsäurereihe werden außer auf synthetischem Wege (vgl. unten bei den Metallverbindungen) auch aus den Dibromiden der Acrylsäurereihe gewonnen. Die dabei intermediär entstehenden ungesättigten Monobromsäuren spalten oft erst beim Erhitzen mit höchstkonzentriertem Ätzkali die zweite Molekel Bromwasserstoff ab.

Darstellung von Phenylpropiolsäure. Man erhitzt 25 g Zimtsäureesterdibromid mit 25 g Kali, in Alkohol gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade. Die durch Säure ausgefällte Propiolsäure trocknet man zunächst auf Ton und krystallisiert sie nach dem Hartwerden aus Wasser um (90—95% Ausbeute[9])).

Umwandlung von Erucasäure in Behenolsäure. Erucasäure wird zunächst nach Otto[10]) in das Dibromid übergeführt, dies durch Kochen mit alkoholischem Kali in Monobrom-erucasäure verwandelt und diese mit einer höchst konzentrierten wäßrigen Lösung von 4 Mol. Kali bis zum dicken Brei eingedampft und danach noch 10 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt. Letzteres Verfahren wird ev. nochmals 10 Stunden wieder-

---

[1]) Nef, A. *308*, 268ff. (1899); Straus, A. *342*, 221 (1905); Moureu und Delange, Bl. [3], *25*, 302 (1901).

[2]) Holleman, B. *20*, 3081 (1887); *29*, Ref. 797 (1896).

[3]) Straus, A. *342*, 222 (1905).

[4]) Lespieau und Bourguel, C. r. *170*, 1584 (1920); Lespieau und Garreau, C. r. *171*, 111 (1920).

[5]) Henry, B. *5*, 569 (1872); Lespieau, C. r. *150*, 113 (1910).

[6]) Paal und Heupel, B. *24*, 3035 (1891).

[7]) Liebermann, A. *135*, 278 (1865).

[8]) Claisen, B. *31*, 1021 (1898); B. *36*, 3665 (1903); *44*, 1166 (1911).

[9]) Liebermann und Sachse, B. *24*, 4113, Anm. 1 (1891); vgl. dazu Michael, B. *34*, 3647 (1901); *36*, 902 (1903).

[10]) Otto, A. *135*, 227 (1865).

holt. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze fällt *Behenolsäure* in einer Ausbeute von 75% aus[1]):

$$\underset{\text{Erucasäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Behenolsäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot C\equiv C\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH}$$

Darstellung von **Tetrolsäure** $CH_3\cdot C\equiv C\cdot COOH$ aus β-Chlorcroton- und β-Chlorisocrotonsäure[2]), aus Acetessigester[3]).

Die zweibasische Acetylen-dicarbonsäure erhält man gut nach folgendem Verfahren[4]).

50 g Dibrombernsteinsäure werden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis allmählich versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Falls nach dem Erkalten eine Probe sich noch milchig trübt, so muß noch mit etwas alkoholischem Kali kurze Zeit gekocht werden, bis diese Erscheinung nach dem Erkalten nicht mehr auftritt. Der ausgefallene Niederschlag von Bromkali und acetylendicarbonsaurem Kali wird mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure (4,75 g) versetzt, wobei fast das gesamte saure Kaliumsalz der *Acetylendicarbonsäure* ausfällt. Dies wird nach dem Abfiltrieren mit viel überschüssiger 40%iger Schwefelsäure versetzt und die Lösung nach dem Abfiltrieren der Fumarsäure 15—20mal ausgeäthert, wobei die Säure nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert.

Acetylen-dicarbonsäureester entsteht glatt aus Dibrombernsteinsäureester und 2 Mol. Natriumäthylat[5]).

Acetylenabkömmlinge mit der dreifachen Bindung in einem Ringe sind nur in sehr beschränkter Zahl bekannt geworden. 5- und 6-Ringe sind nicht beständig, sondern nur viel höhergliedrige Ringe; zu ihrer Herstellung ist eine bedeutende Streckung der Molekel erforderlich. Als Ausgangsmaterial diente das o,o-Diaminotolan, das mit den Säurechloriden der Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure usw. zur Umsetzung gebracht wurde und so Ringe mit 12—17 Gliedern lieferte[6]).

B. Synthetische Gewinnung, Erkennung und Abscheidung von Acetylenen durch ihre Metallverbindungen.

Die die Acetylenkörper am meisten auszeichnende Eigenschaft ist die Bildung von Metallverbindungen, die durch Austausch von Methinwasserstoff gegen Metalle entstehen, und zwar teils in wäßriger Lösung, teils durch Einwirkung der Metalle selbst bei etwas erhöhter Temperatur.

Die besonders reaktionsfähigen Alkalimetallverbindungen entstehen durch Einwirkung von z. B. metallischem Natrium auf die abgekühlte ätherische Lösung der Acetylene als in Lösungsmitteln unlösliche Stoffe[7]). z. B. $CH_3\cdot C\equiv CNa$ oder durch Erhitzen der Dialkylacetylene mit metallischem Natrium auf 100° im Rohr (s. o.)[8]).

Die Mononatriumverbindung des Acetylens selbst, C_2HNa oder C_2Na_2. C_2H_2, erhält man durch Überleiten von gasförmigem Acetylen über Natrium

[1]) v. Großmann, B. *26*, 640 (1893).
[2]) Friedrich, A. *219*, 342, 348 (1883).
[3]) Fittig und Clutterbuck, A. *268*, 97 (1892); bequemer nach Desgrez, Bl. [3], *11*, 392 (1894) und Feist, A. *345*, 100 (1906).
[4]) Bandrowsky, B. *10*, 838 (1877); Baeyer, B. *18*, 677, 2269 (1885).
[5]) Pum, M. *9*, 446 (1888).
[6]) Ruggli, A. *392*, 92 (1912); *399*, 174 (1913); *412*, 1 (1916).
[7]) Lagermark, B. *12*, 853 (1879). [8]) Faworsky, B. *21*, Ref. 177 (1888).

bei 180°[1]), wobei durch Umrühren die Oberfläche des Natriums beständig erneuert werden muß. Oberhalb 210° entsteht nach

$$2C_2HNa = C_2H_2 + C_2Na_2$$

das (nicht explosive) *Natriumcarbid.*

Die Natriumverbindungen der Alkyl- oder Arylacetylene eignen sich vorzüglich zu zahlreichen Synthesen von Abkömmlingen dieser Reihe. Einwirkung von Kohlendioxyd (oder Chlorkohlensäureester) liefert *Carbonsäuren*[2]):

$$C_6H_5 \cdot C{:}CNa + CO_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot COONa,$$

Säurechloride geben *Acetylenketone*[3]) $R \cdot C{:}C \cdot COCH_3$, Ameisensäureester liefert *Aldehyde*[4]):

$$R \cdot C{:}C \cdot CHONa \cdot (OC_2H_5) \rightarrow R \cdot C{:}C \cdot CHO + NaOC_2H_5$$

Formaldehyd führt in *Alkohole der Acetylenreihe* über[5]):

$$R \cdot C{:}CNa + CH_2O = R \cdot C{:}C \cdot CH_2ONa.$$

Höhere Acetylene lassen sich gewinnen aus Mononatrium-acetylen und den Jodiden primärer Alkohole, soweit sie die gerade Kette $R \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ enthalten. Man erhält z. B. aus Isoamyljodid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ *Isoheptin* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}CH$ (40%) neben 2-Methylbuten-1 $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH_2$ (20%). Aus den primären Alkyljodiden mit verzweigter Kette entstehen nur *Olefine* (wie das letztere)[6]).

Die Natriumverbindungen setzen sich ferner mit Ketonen um zu *Alkoholen*[7]):

$$C_6H_5 \cdot C{:}CNa + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot C(OH)CH_3 \cdot (C_6H_5),$$

mit Säureestern zu *Acetylenketonen*[8]):

$$C_6H_5 \cdot C{:}CNa + C_6H_5 \cdot COOR = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO \cdot C_6H_5 + NaOC_2H_5.$$

Alkohole der Acetylenreihe entstehen auch nach Merling[9]) durch Addition von Acetylen an Acetonnatrium, das aus Aceton und Natriumamid gewonnen wird oder nach der eben angegebenen Methode aus Aceton und Acetylennatrium[9]).

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ C \cdot ONa \\ \cdot\cdot \\ CH_2 \end{array} + CH{:}CH = \begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ C\langle^{ONa}_{C{:}CH} \\ \cdot \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ C(OH) \cdot C{:}CH \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

Aus dem so gewonnenen *Methyl-butinol* geht dann durch Reduktionsmittel das für die Isoprendarstellung wichtige *Methyl-butenol* $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH{:}CH_2$ hervor. (Vgl. Red. Gr. XIII, 1, S. 253.)

[1]) Matignon, C. r. *124*, 775 (1897).

[2]) Glaser, A. *154*, 140 (1870); Lagermark und Eltekow, B. *12*, 853 (1879); Faworsky, B. *21*, Ref. 177 (1888). [3]) Nef, A. *308*, 277 (1899).

[4]) Moureu und Delange, C. r. *133*, 105 (1901); Charon und Dugoujon, C. r. *137*, 125 (1903).

[5]) Moureu und Desmots, C. r. *132*, 1223 (1901); *134*, 355 (1902).

[6]) Picon, C. r. *168*, 894 (1919); C. *1919*, III, 667; C. r. *169*, 32 (1919); C. *1919*, III, 980. [7]) Nef, A. *308*, 281 (1899).

[8]) Moureu und Delange, C. r. *134*, 45 (1902).

[9]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 280226 (1914), 286920 (1915), 288271 (1915), 285770 (1915); Ruzicka und Fornasir, H. c. A. *2*, 182 (1919).

Die Erdalkalimetallverbindungen, von denen das Calciumcarbid hohe technische Bedeutung besitzt, kommen für Umsetzungen, Erkennungen oder synthetische Zwecke kaum in Betracht.

Von ungleich größerer Bedeutung sind für Nachweis, Erkennung und Abscheidung der monosubstituierten Acetylene die Cupro- und Silberverbindungen. Acetylen liefert beim Einleiten in eine ammoniakalische Cuprolösung braunes *Acetylenkupfer* C_2Cu_2, das trocken explosiv ist.

Darstellung der ammoniakalischen Cuprosalzlösung. Man löst 1 g Kupfersulfat in wenig Wasser, gibt 4 ccm Ammoniak (20—21%) und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, schüttelt durch und füllt auf 50 ccm auf. Nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt; sie ist 3 Tage gut haltbar[1]).

Geringe Mengen von Acetylen lassen sich so in Gasgemischen erkennen; die braune Verbindung bildet mit Salzsäure den Kohlenwasserstoff zurück. Die Fällung des Kupfers ist quantitativ und kann zur Trennung von anderen Metallen, außer Silber und Quecksilber, dienen[2]). Allylen liefert einen zeisiggelben Kupferniederschlag, Propargylaldehyd eine orangefarbene Füllung[3]), ebenso wie der Propiolsäureester[4]).

Die Cuproverbindungen können auch zur quantitativen Abscheidung der Acetylene aus Gemischen dienen, Phenylacetylen kann z. B. als Cuprosalz gewogen werden[5]). Die Cuproverbindung der Propargylsäure zersetzt sich sofort unter Bildung von Acetylenkupfer, ist aber in alkalischer Lösung beständig[6]).

Ganz analog erhält man mit **ammoniakalischer Silberlösung** weiße und gelbe unlösliche Niederschläge, z. B. C_2Ag_2, die zuweilen lichtempfindlich und im trocknen Zustande häufig explosiv sind.

Das gelbe Silbersalz des Diacetylens $CH \vdots C \cdot C \vdots CH$ ist außerordentlich explosiv[7]), das weiße Phenylacetylensilber $C_6H_5 \cdot C \vdots CAg$ ist dagegen sehr beständig und nicht explosiv.

Als besonders empfindliches Reagens auf die dreifache Bindung am Ende der Kette ist eine **alkoholische Silbernitratlösung** empfohlen worden[8]), mit der selbst noch die kleinsten Mengen eines monosubstituierten Acetylens nachgewiesen werden können. Die weißen Niederschläge, die ebenfalls zuweilen explosiv sind, besitzen die Zusammensetzung $R \cdot C \vdots CAg, AgNO_3$ und dienen besonders zur quantitativen Bestimmung der Acetylene in Gemischen[9]). Sie werden durch Erwärmen mit Cyankalilösung oder verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Kohlenwasserstoffs zerlegt. Die Menge des Acetylens in Gemischen kann auch durch Titration der bei diesem Verfahren freiwerdenden Salpetersäure bestimmt werden[10]).

$$R \cdot C \vdots CH + 2AgNO_3 = R \cdot C \vdots CAg, AgNO_3 + HNO_3.$$

In den Silber- und Kupfersalzen läßt sich durch Einwirkung von Jod das Metall durch Jod ersetzen; aus Allylensilber entsteht z. B. *Jodallylen* $CH_3 \cdot C \vdots CJ$[11]). In den

[1]) Ilosvay von Nagy Ilosva, B. *32*, 2698 (1899).
[2]) Erdmann und Makowka, Fr. *46*, 128 (1907).
[3]) Claisen, B. *31*, 1022 (1898).
[4]) Baeyer, B. *18*, 678 (1885).
[5]) Holleman, B. *20*, 3081 (1887).
[6]) Baeyer, B. *18*, 2270 (1885).
[7]) Baeyer, B. *18*, 2273 (1885).
[8]) Béhal, A. ch. [6], *15*, 429 (1888).
[9]) Krafft und Reuter, B. *25*, 2249 (1892).
[10]) Chavastelon, C. r. *125*, 245 (1897); C. *1897*, II, 540.
[11]) Nef, A. *308*, 309 (1899).

Silbersalzen ist aber das Silber viel weniger reaktionsfähig als das Natrium in den Natriumsalzen, erst bei höherer Temperatur findet Umsetzung statt, z. B. mit Benzoylchlorid[1]).

Der Methinwasserstoff ist in den Acetylenen auch durch Hg'' ersetzbar, und zwar durch Behandeln mit **alkalischen Quecksilberlösungen** (Neßlers Reagens), wobei weiße Niederschläge entstehen, mit Acetylen z. B. das sehr explosive C_2Hg[2]). Phenylacetylen gibt das beständigere, in Äther lösliche $(C_6H_5 \cdot C \vdots C)_2Hg$, das sich mit Jod zu Jodphenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots CJ$ umsetzt[3]).

Durch das Verhalten gegen das Reagens unterscheidet sich das Allylen $CH_3 \cdot C \vdots CH$ von dem isomeren doppelt olefinischen Allen $CH_2 : C : CH_2$; ersteres gibt $(CH_3 \cdot C \vdots C)_2Hg$, letzteres reagiert nicht[4]).

Mit **Sublimatlösung** bilden die Acetylene weiße Niederschläge, die, früher als Anlagerungsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufgefaßt, sich als Quecksilberabkömmlinge von Aldehyden und Ketonen herausgestellt haben. Acetylen liefert *Trichlor-mercurialdehyd*

$$C_2H_2 + 3\,HgCl_2 + H_2O = CHO \cdot C(HgCl)_3 + 3\,HCl,$$

Allylen *Tri-chlormercuriaceton* $CH_3 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$, woraus durch Säuren Aldehyde oder Ketone entstehen[5]). Vgl. unter Addition von Wasser, C 3.

Allen und Allylen liefern mit Sublimat dieselbe Fällung[6]).

Über die Darstellung der Acetylen-mercurichlorid-Verbindung vgl. Jenkins[7]).

Auch aus sauren Palladiumlösungen fällt durch Acetylen ein Niederschlag, der sich zur quantitativen Metallfällung eignet[8]).

C. Additionsreaktionen der Acetylene.

Die Additionsreaktionen der Acetylenverbindungen sind in folgenden Gruppen untergebracht:

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel, S. 815.
2. Anlagerung von Wasserstoff, S. 815.
3. Anlagerung von Wasser, S. 815.
4. Anlagerung von Halogen, S. 817.
5. Anlagerung von Halogenwasserstoff, S. 818.
6. Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure, S. 819.
7. Anlagerung von Stickoxyden, S. 819.
8. Anlagerung von Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid, S. 820.
9. Anlagerung von Alkohol, Phenol, Mercaptan, Thioharnstoff, S. 820.
10. Anlagerung von Aminen, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen, Amidinen, Säureamiden, S. 821.

---

[1]) Nef, A. *308*, 277 (1899). [2]) Keiser, Am. *15*, 535 (1893).
[3]) Nef, A. *308*, 299 (1899). [4]) Lossen und Dorno, A. *342*, 189 (1905).
[5]) Kutscheroff, B. *17*, 13 (1884); K. A. Hofmann, B. *32*, 874 (1899); *37*, 4459 (1904); Biltz und Mumm, B. *37*, 4417 (1904).
[6]) Lossen und Dorno, A. *342*, 184, 189 (1905).
[7]) Jenkins, Soc. *115*, 847 (1920); C. *1920*, I, 153; Soc. *119*, 747 (1921); C. *1921*, III, 608.
[8]) Erdmann und Makowka, Fr. *46*, 141 (1907).

11. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester, Diazobenzolimid und Stickstoffwasserstoffsäure, S. 823.
12. Anlagerung von Natriummalonester, Ketonsäureestern und Ketonen, S. 824.
13. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen, S. 825.

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Die Acetylenverbindungen verhalten sich als ungesättigte Körper gegen Permanganat geradeso wie die Olefinverbindungen (vgl. I, C 1, 2. Bd., 760). Hinsichtlich der Addition von Sauerstoff oder Hydroxylen s. Oxydation. Gruppe XV, 1 (S. 109, 111).

2. Anlagerung von Wasserstoff.

Die Anlagerung von Wasserstoffatomen ist in Reduktion, Gruppe XIII, 1 (2. Bd., S. 252) behandelt.

3. Anlagerung von Wasser.

Die Addition von Wasser an Acetylene gelingt meist durch Behandeln mit **konzentrierter** oder **verdünnter Schwefelsäure** (z. B. vom spezifischen Gewicht 1,35). Man trägt z. B. Tolan $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$ oder Capryliden (Octin-1) $C_6H_{13} \cdot C \vdots CH$ in konzentrierte Schwefelsäure ein und verdünnt nach kurzer Einwirkung mit Wasser, wobei *Desoxybenzoin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. *Methylhexylketon* $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_3$ sich abscheidet, die durch Behandeln mit Äther oder Destillation mit Wasserdämpfen entfernt werden. Man erhält bei den homologen monosubstituierten Acetylenen stets *Ketone*, nie Aldehyde[1]). Bei unsymmetrischen Acetylenen erfolgt die Addition nach beiden Richtungen[2]):

$$\underset{\text{Hexin-2}}{C_3H_7 \cdot C \vdots C \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{3-Hexanon (}^3/_4\text{)}}{C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3} + \underset{\text{2-Hexanon (}^3/_4\text{)}}{C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$$

Nur Acetylen selbst liefert einen Aldehyd, *Acetaldehyd*, der sich entweder sofort zu Crotonaldehyd kondensiert[3]) oder bei Zusatz von etwas Quecksilberoxyd zu der siedenden verdünnten Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 : 7 Vol. H_2O) als solcher erhalten werden kann[4]). Rauchende Schwefelsäure führt Acetylen in *Acetaldehyd-disulfosäure* über[5]):

$$CH \vdots CH + H_2O + 2SO_3 = CHO \cdot CH(SO_3H)_2$$

Für die technische Gewinnung des *Acetaldehyds* aus Acetylen kommen ausschließlich saure **Mercurisalze** in Frage, wobei eine Reihe von Zusätzen erforderlich sind, teils um Kondensationsprodukte zu vermeiden oder um der Ausscheidung von metallischem Quecksilber vorzubeugen. Man arbeitet meist in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd unter Zusatz von Ferrisalzen oder Manganiverbindungen[6]), bei Gegenwart von

[1]) Schrohe, B. *8*, 367 (1875); Béhal, A. ch. [6], *15*, 421 (1888); Bl. *47*, 33 (1887); *49*, 337 (1888). [2]) Michael, B. *39*, 2143 (1906).
[3]) Berthelot, C. r. *50*, 805 (1862); Lagermarck und Eltekow, B. *10*, 637 (1877). [4]) Erdmann und Köthner, Z. anorg. Ch. *18*, 48 (1898).
[5]) Schroeter, B. *31*, 2189 (1898); A. *303*, 114 (1898).
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 292818 (1916), 299466 (1916), 299467 (1916).

Mercurisalzen organischer Sulfosäuren[1]), ferner unter Zusatz von Ferrosalzen[2]).

Zur Herstellung von Acetaldehyd im Laboratorium leitet man Acetylen in 96proz. Essigsäure, welche 3 g Mercurisulfat in 100 ccm enthält, wobei fast 90% Acetylen umgewandelt werden. Zur Darstellung von Essigsäure benutzt man dieselbe Lösung, nachdem man einen Sauerstoffüberträger, am besten Vanadinpentoxyd zugegeben hat und leitet abwechselnd Acetylen und Sauerstoff ein[3]).

Auch ein Gemisch von konzentrierter **Schwefelsäure und Eisessig** läßt sich für manche Acetylenverbindungen mit Vorteil verwenden[4]). Diaminotolan wird schon beim Kochen mit **Salzsäure** in *Diamino-desoxybenzoin* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ übergeführt[5]).

Acetylensäuren oder deren Ester werden ebenfalls durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser leicht in Ketonsäuren oder deren Ester übergeführt, so Phenylpropiolsäureester in *Benzoylessigester*[6]). Stearolsäure wie Behenolsäure gehen leicht so in *Ketostearin-* bzw. *Ketobehensäure* über[7]):

$$\underset{\text{Stearolsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C \vdots C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Ketostearinsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH}$$

Acetylenketone lagern unter der Einwirkung verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure die Elemente des Wassers in folgender Weise an:

$$\underset{\text{Acetyl-önanthyliden}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O = \underset{\text{Acetyl-caproylmethan}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3},$$

so daß *β-Diketone* entstehen[8]).

Sehr bequem läßt sich häufig die Hydratation durch **Quecksilbersalze** bewirken, indem man die Acetylenverbindung mit einer konzentrierten Sublimatlösung zusammenbringt und den dabei entstehenden Niederschlag erhitzt, wobei die primär gebildete Quecksilberverbindung zersetzt wird (vgl. oben unter B). Allylen liefert so *Aceton*[9]), Propylacetylen *Methylpropylketon*[10]) $C_3H_7 \cdot C \vdots CH + H_2O = C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. Dimethyldiacetylen wird durch Sublimat in alkoholisch-wäßriger Lösung in ein *β-Diketon* übergeführt[11]):

$$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3 + 2H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

Auch **Zink-, Magnesium-** und **Cadmiumsalze** bewirken bei höherer Temperatur (150°) die Anlagerung von Wasser[12]).

Zur Aufklärung des Prozesses vgl. K. A. Hofmann[13]) und Biltz und Mumm[14]).

---

[1]) Farbwerke vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 291794 (1916).
[2]) Consortium für elektrochem. Industrie in Nürnberg, D. R. P. 309103 309104 (1919). [3]) Neumann und Schneider, Z. Ang. *33*, 189 (1920).
[4]) Fritsch und Buttenberg, A. *279*, 335 (1894); Nef, A. *308*, 294 (1899).
[5]) Kalle u. Co., D. R. P. 45371 (1888); Zincke und Fries, A. *325*, 74 (1902).
[6]) Baeyer, B. *15*, 2705 (1882); Baeyer und Perkin, B. *16*, 2128 (1883).
[7]) Holt und Baruch, B. *26*, 838 (1893); Baruch, B. *27*, 172 (1894).
[8]) Nef, A. *308*, 277 (1899); Moureu und Delange, C. r. *131*, 710 (1900).
[9]) Kutscheroff, B. *14*, 1540 (1881); *17*, 15 (1884).
[10]) Faworsky, B. *21*, 177 (1888). [11]) Griner, A. ch. [6], *26*, 305 (1892).
[12]) Kutscheroff, B. *42*, 2759 (1909).
[13]) K. A. Hofmann, B. *37*, 4460 (1904).
[14]) Biltz und Mumm, B. *37*, 4417 (1904).

Während einige Acetylencarbonsäuren durch Schwefelsäure nur schlecht hydratisiert werden, gelingt dies in befriedigender Weise durch Erhitzen mit **alkoholischem Kali**, z. B. bei der Amylpropiolsäure, die so in *Caproylessigsäure* übergeht[1]):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \equiv C \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. Säure mit 3 Mol. Kalihydrat in der 10fachen Menge Alkohol 8—24 Stunden lang zum Sieden, verdünnt danach mit Wasser, äthert das in geringen Mengen entstandene Keton aus und säuert bei 0° schwach mit Schwefelsäure an. Der mit Äther gleichzeitig ausgeschüttelte Alkohol wird durch Chlorcalcium fortgenommen.

Wird die alkoholische Lauge durch wäßrige ersetzt, so entsteht stets unter Kohlensäureabspaltung als Hauptprodukt das zugehörige Keton. Die Trimethyltetrolsäure wird allein nicht hydratisiert.

Die Überführung in Ketone läßt sich auch durch **direkte Anlagerung von Wasser** bewirken, und zwar durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 325°, falls dieser sich dabei nicht zersetzt. Disubstituierte Acetylene liefern dabei, wie zu erwarten, zwei Ketone, und zwar zu gleichen Teilen:

$$\underset{\text{Heptin-2}}{CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C_4H_9} \rightarrow \underset{\text{Methylamylketon}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_4H_9} + \underset{\text{Äthylbutylketon}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_9}$$

Tolan liefert natürlich nur *Desoxybenzoin*[2]).

Durch **Erhitzen mit organischen Säuren** auf 250—280° bilden sich unbeständige Verbindungen, die durch Wasser in Ketone übergehen. Heptin-1 liefert so *Methylamylketon*[3]).

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \equiv CH + H_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3.$$

4. Anlagerung von Halogen.

Die Körper der Acetylenreihe addieren teilweise die Halogene sehr leicht, doch hängt das Maximum der Halogenaufnahme von der Natur der mit der Acetylengruppe verbundenen Radikale und — wenigstens in einigen Fällen — von der Temperatur ab. Nur die einfachen Acetylene nehmen vier Atome Chlor oder Brom auf; so liefert Acetylen $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ und $CHBr_2 \cdot CHBr_2$[4]). Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ und Tolan $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ vermögen ebenfalls noch vier Atome Halogen zu binden, ebenso wie Phenylallylen $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$[5]). Tolan bildet bei 0° *Tolantetrachlorid*[6]), bei gewöhnlicher Temperatur *Tolandichlorid*[7]); von Brom scheint es nur zwei Atome zu fixieren[8]), von Jod nimmt es nur zwei Atome auf[9]).

Sind Carboxyle direkt mit der Acetylengruppe verknüpft, so werden nur zwei Atome **Brom** addiert, z. B. an die Acetylen-dicarbonsäure[10]); hängen sie nicht direkt mit ihr zusammen, so steht der Aufnahme von vier Atomen

---

[1]) Moureu und Delange, C. r. *132*, 1121 (1901); *136*, 753 (1903)
[2]) Desgrez, A. ch. [7], *3*, 209 (1894).
[3]) Béhal und Desgrez, C. r. *114*, 1074 (1892).
[4]) Berthelot und Jungfleisch, A. Spl. *7*, 254 (1870); Anschütz, A. *221*, 138 (1883). [5]) Körner, B. *21*, 276 (1888).
[6]) Redsko, B. *22*, Ref. 760 (1889).
[7]) Liebermann und Homeyer, B. *12*, 1974 (1879).
[8]) Limpricht und Schwanert, B. *4*, 379 (1871).
[9]) E. Fischer, A. *211*, 233 (1882).
[10]) Bandrowsky, B. *12*, 2213 (1879).

nichts im Wege. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, die isomere Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ lagern vier Bromatome an[1]). Bei konjugierten Acetylenbindungen werden, wie es scheint, ebenfalls nur zwei Bromatome an jeder dreifachen Bindung addiert, so z. B. beim Dimethyldiacetylen $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3$[2]).

Bei der Anlagerung von Brom an Acetylenderivate, die sogen. „negative" Radikale an der dreifachen Bindung enthalten, bilden sich stets zwei stereoisomere Dibromide, so gibt Acetylen-dicarbonsäure *Dibromfumarsäure* (70%) und *Dibrom-maleinsäure* (30%)[3]). Tolan gibt zwei stereoisomere *Tolandibromide*[4]), Phenylpropiolsäure zwei ebensolche *Dibromzimtsäuren*[5]), Tetrolsäure zwei *Dibrom-crotonsäuren*[6]).

o-Nitrophenyl-propiolsäure nimmt nur in Benzollösung einigermaßen glatt Brom auf unter Bildung einer *o-Nitro-dibrom-zimtsäure*. In Eisessiglösung entsteht fast nur *o-Nitrophenyl-tetrabromäthan* $C_6H_4(NO_2) \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$, was beachtenswert ist, da o-Nitrophenylacetylen kein Brom aufnimmt[7]).

Die Addition von **Jod** (zwei Atome) erfolgt ziemlich leicht nur bei den monosubstituierten Acetylenen, so beim Acetylen, Allylen, Propargyljodid $CH \vdots C \cdot CH_2J$, Dipropargyl $CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ usf. Die zweifach substituierten Acetylene addieren Jod nur langsam und oft unvollständig[8]). Bei den Säuren dieser Gruppe kann diese geringe Additionsfähigkeit durch Zusatz eines Jodüberträgers, wie des wasserfreien **Ferrojodids**, erheblich gesteigert werden. So wird Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ nach zehntägiger Einwirkung in Schwefelkohlenstoff fast vollständig in *Dijodzimtsäure* übergeführt, während die Zimtsäure auch so kein Jod addiert[9]). Ebenso verhalten sich Stearol- und Behenolsäure. — Die Addition findet auch leicht statt bei der Einwirkung von Kupfersulfat und Jodkalium auf die Kaliumsalze der Säuren[10]), öfters auch bei der Einwirkung von **Jodjodkalium**, z. B. bei der γ-Oxytetrolsäure[11]).

Jodtrichlorid addiert sich an Acetylen unter Bildung von *1-Jodidchlorid-2-chloräthylen* $CHCl:CHJ:Cl_2$, das sich teilweise in *Jod-trichlor-äthan* $CHCl_2 \cdot CHJCl$ umlagert[12]).

5. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylenkohlenwasserstoffe bis zur Sättigung werden die Halogenatome fast immer an demselben Kohlenstoffatom fixiert, und zwar nimmt bei monosubstituierten Acetylenen das wasserstofffreie Kohlenstoffatom das Halogen auf (vgl. Olefine C. 4). So gibt Acetylen zunächst *Vinylbromid*, $CH_2:CHBr$, und dann Äthyliden-

[1]) Overbeck, A. *140*, 56 (1866); Arnaud, C. r. *114*, 79 (1892); Haußknecht, A. *143*, 45 (1867). [2]) Griner, A. ch. [6], *26*, 347 (1892).
[3]) Michael, J. pr. *46*, 221 (1892).
[4]) Limpricht und Schwanert, B. *4*, 379 (1871).
[5]) Roser und Haseloff, B. *20*, 1576 (1887).
[6]) Pinner, B. *28*, 1877 (1895).
[7]) Heller und Tischner, B. *42*, 4566 (1909).
[8]) Peratoner, G. *22*, II, 86 (1892).
[9]) Liebermann und Sachse, B. *24*, 4112 (1891).
[10]) James und Sudborough, Soc. *91*, 1037 (1907).
[11]) Lespieau und Viguier, C. r. *148*, 419 (1909).
[12]) Noyes und Howell, Am. Soc. *42*, 991 (1920).

bromid[1]), $CH_3 \cdot CHBr_2$, mit Salzsäure[2]) $CH_3 \cdot CHCl_2$. Allylen liefert Acetonchlorid bzw. Acetonbromid[3]):

$$CH_3 \cdot C \vdots CH \rightarrow CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 \text{ bzw. } CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$$

Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure führt indessen Vinylbromid in *Äthylenbromid* $CH_2Br \cdot CH_2Br$ über, mit ⅓ Vol. Wasser versetzte Säure bildet in der Wärme das obige Äthylidenbromid[4]).

Bei der Anlagerung an α-β-Acetylensäuren sucht das Halogen die β-Stellung auf; Propargylsäure liefert *β-Chlor-* oder *Bromacrylsäure*[5]) CHBr : CH · COOH, Tetrolsäure *β-Halogencrotonsäure*[6]). Bei weiterer Addition geht β-Chloracrylsäure in β,β-Dichlorpropionsäure über[7]).

Bei der Addition von Bromwasserstoff an β-Brompropargylsäure CBr : C · COOH entsteht *α,β-Dibromacrylsäure* CHBr : CBr · COOH[8]), ebenso bildet Jodpropargylsäure *Bromjodacrylsäure* CHJ : CBr · COOH[9]).

Was die Bildung von Stereoisomeren betrifft, so liefert Acetylendicarbonsäure mit verdünnter Bromwasserstoffsäure nur *Brom-* bzw. *Chlorfumarsäure*, keine Halogenmaleïnsäure[10]), bei der Phenylpropiolsäure erhält man jedoch zwei stereoisomere *β-Halogenzimtsäuren*, die Allosäure in größerer Menge[11]).

Aus Dimethyl-acetylen entsteht mit Bromwasserstoff nur das eine der beiden stereoisomeren *Brombutylene*[12]).

6. Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure.

Unterchlorige Säure addiert sich in verdünnter wäßriger Lösung an Acetylenverbindungen in Form von Chlormonoxyd unter Bildung von *Dihalogenketonen*[13]):

$$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C_2H_5 + 2HOCl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5.$$

Unterbromige Säure liefert dementsprechend mit Acetylen *Dibromacetaldehyd* $CHBr_2 \cdot CHO$ (70% Ausbeute), Allylen *Dibromaceton* $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr_2$, Phenylacetylen *Dibromacetophenon*, aber nicht im reinen Zustande[14]).

7. Anlagerung von Stickoxyden.

Acetylen setzt sich mit höheren Stickoxyden in verwickelter, noch nicht völlig geklärter Weise um[15]). Wesentlich einfacher liegen die Verhält-

[1]) Reboul, J. *1872*, 304, A. ch. [5], *14*, 466ff., 482 (1878).
[2]) Sabanejew, A. *178*, 111 Anm. 3 (1875).
[3]) Reboul, C. r. *74*, 613, 669, 944 (1872); J. *1873*, 321.
[4]) Reboul, J. *1870*, 438.
[5]) Bandrowsky, B. *15*, 2702 (1882); Stolz, B. *19*, 540 (1886).
[6]) Friedrich, A. *219*, 370 (1883); Michael und Browne, B. *21*, Ref. 242 (1888). [7]) Otto, A. *239*, 267 (1887).
[8]) Hill, B. *12*, 660 (1879). [9]) Stolz, B. *19*, 537 (1886).
[10]) Michael, J. pr. *46*, 222 (1892); *52*, 322 (1895).
[11]) Michael und Browne, B. *19*, 1378 (1886); *20*, 550 (1887); Erlenmeyer, A. *287*, 1 (1895); Michael, B. *34*, 3658 (1901).
[12]) J. Wislicenus, A. *313*, 207 (1900).
[13]) Faworsky, J. pr. *51*, 533 (1895). [14]) Wittorf, C. *1900*, II, 29.
[15]) Testoni und Mascarelli, C. *1901*, II, 177; Mascarelli, G. *33*, II, 319 (1903).

nisse beim Phenylacetylen[1]) und Tolan[2]). Ersteres liefert in Äther-Gasolin mit Stickstoff-dioxyd das schön krystallisierte *Phenyl-dinitroäthylen* $C_6H_5 \cdot C(NO_2):CHNO_2$, während durch Stickstofftrioxyd *Phenylfuroxan* entsteht. Tolan gibt in ätherischer Lösung ein Gemisch der beiden jedenfalls stereoisomeren *Dinitro-stilbene* $C_6H_5 \cdot C(NO_2):C(NO_2) \cdot C_6H_5$.

Ganz abweichend verhält sich zunächst der Phenylpropiolsäureester; er lagert in Gasolinlösung Stickstoffdioxyd an unter Bildung der gut krystallisierenden Verbindung $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOC_2H_5$, NO_2, die äußerst leicht zersetzlich ist und alsbald zerfällt in Phenylpropiolester und *α,β-Dinitro-zimtsäureester* $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOR + C_6H_5 \cdot C(NO_2):C(NO_2) \cdot COOR$[3]).

8. Anlagerung von Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid.

Die von E. Fischer entdeckte Anlagerung von Arsentrichlorid an Acetylenverbindungen erfolgt in folgender Weise:

$$-C \vdots C- + AsCl_3 = -\underset{Cl}{\overset{\cdot}{C}}:\underset{AsCl_2}{\overset{\cdot}{C}}- \xrightarrow{+H_2O} -\underset{Cl}{\overset{\cdot}{C}}:\underset{AsO}{\overset{\cdot}{C}}-$$

und die chlorhaltige Arsengruppe geht durch Wasser oder Alkalien in die Arsinosogruppe über. Behenol- und Stearolsäure liefern mit $AsCl_3$ bei 140° leicht das Anlagerungsprodukt[4]), das durch Wasser in die *Chlor-arsinoso-behenol-* bzw. *-stearolsäure* übergeht, von denen die erstere als *Elarson* medizinische Anwendung findet. Wertvoller scheint das von Callsen und Grüttefien[5]) entdeckte Anlagerungsprodukt von $AsCl_3$ an Heptin zu sein, das, ebenso dargestellt, durch Wasser in das *Heptin-chlor-arsinoxyd* und dann durch Oxydation in die *Heptin-chlorarsinsäure* übergeht, deren Ammoniumsalz als „Solarson" gegen Kachexie und Tuberkulose Verwendung findet. In ähnlicher Weise reagiert Phosphortrichlorid[5]),[6]), und mit Phenylpropiolsäure sind analoge Umsetzungen erzielt worden[4]),[6]).

Auch an Acetylen selbst lagert sich $AsCl_3$ an, allerdings in verwickelter Weise[7]).

9. Anlagerung von Alkohol, Phenol, Mercaptan, Thioharnstoff.

An die Ester von Acetylen-carbonsäuren lassen sich leicht zwei Molekeln Alkohol addieren unter Bildung von *Acetalen der β-Ketonsäureester*. Die Äthoxylgruppen lagern sich dabei an das β-Kohlenstoffatom an.

Das **Dimethylacetal des Benzoyl-essigsäure-methylesters** erhält man, wenn man eine Lösung von 4 g Natrium in 92 g Methylalkohol vorsichtig mit 27,7 g Phenylpropiolsäuremethylester versetzt, diese 15 Stunden am Rückflußkühler und sodann 4 Stunden im Rohr auf 125° erhitzt. Man zersetzt danach das Produkt mit Eiswasser und gewinnt 80% des Dimethylacetals:

$$C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOCH_3 + 2\,CH_3OH = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3.$$

Wird bei der Darstellung nur rückfließend gekocht, so bildet sich daneben eine kleine Menge des Monoalkoholates, des *β-Methoxy-zimtsäureesters* $C_6H_5 \cdot C(OCH_3):CH \cdot COOCH_3$[8]).

---

[1]) Wieland u. Blümich, A. *424*, 100 (1921). [2]) J. Schmidt, B. *34*, 619 (1901).
[3]) Wieland, B. *53*, 1343 (1920). [4]) E. Fischer, A. *403*, 106 (1914).
[5]) Farbwerke vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R. P. 257641 (1913), 296915 (1917).
[6]) Heinemann, D. R. P. 273219 (1914), 291614 (1916).
[7]) Dafert, M. *40*, 313 (1919); Green und Price, Soc. *119*, 448 (1921).
[8]) Moureu, C. r. *137*, 259 (1903).

Ähnlich addiert das Propargylacetal sehr leicht eine Molekel Alkohol unter Bildung des *β-Äthoxy-acroleïnacetals*, $CH(OC_2H)_5:CH\cdot CH(OC_2H_5)_2$, wenn man ersteres mit alkoholischem Natriumäthylat längere Zeit auf 100° erhitzt[1]).

Besonders leicht addieren unter analogen Bedingungen die Acetylennitrile; so gibt das Amylpropiolsäurenitril *Amyl-β-methoxy-acrylsäurenitril*

$$C_5H_{11}\cdot C\vdots C\cdot CN + HOC_2H_5 = C_5H_{11}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$$ [2])

Ebenso verhalten sich die Äther der Acetylenglycole, wie $CH_3O\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot CH_2\cdot OCH_3$[3]).

Behandelt man die Ester der Acetylenreihe mit Phenolnatrium, so bilden sich ebenfalls leicht Anlagerungsprodukte, Phenyl-propiolsäure-ester wird in *β-Phenoxy-zimtsäureester* $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot COOR$ übergeführt[4]), Acetylen-dicarbonester in *Phenoxy-fumarsäureester*[5]). Die Nitrile und Säureamide addieren Phenolnatrium, in Phenol gelöst, bei 140° [6]).

Verwendet man Thiophenol, so läßt es sich, entweder bei Gegenwart von Alkali oder unter dem Einfluß von Basen wie Piperidin, in derselben Richtung anlagern. Phenylpropiolsäureester gibt Phenylthio-zimtsäureester[7]) $C_6H_5\cdot C(SC_6H_5):CH\cdot COOR$, Methoxy-benzoylphenylacetylen die gelbe Verbindung $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(SC_6H_5)\cdot C_6H_5$[8]).

In ganz analoger Weise vereinigen sich Phenylpropiolsäure und Thioharnstoff beim Kochen in Acetonlösung miteinander zu *β-Thiocarbamid-phenyl-propiolsäure*, die durch Alkalien in Cyanamid und *β-Sulfhydryl-zimtsäure* zerlegt wird, wobei ersteres in Dicyandiamid übergeht[9]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} \\ \quad\ \ddot{} \\ \quad CH\cdot COOH \end{array} \rightarrow C_6H_5\cdot C(SH):CH\cdot COOH + CN\cdot NH_2$$

Über die Vereinigung von Thioharnstoff mit Phenyl-propiolsäureester durch Natriumäthylat vgl. unter 10.

10. Anlagerung von Aminen, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen, Amidinen, Säureamiden.

Manche Acetylenverbindungen nehmen primäre und sekundäre Basen außerordentlich leicht an der dreifachen Bindung auf, so die Propiolsäurenitrile schon in ätherischer Lösung[10]):

$$\underset{\text{Phenylpropiolsäurenitril}}{C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CN} + \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{10}NH} = \underset{\beta\text{-Piperidoacrylsäurenitril}}{C_6H_5\cdot C(NC_5H_{10}):CH\cdot CN},$$

andere, wie Acetylen-dicarbonsäureester erst beim Erhitzen auf 100°[11]):

$$COOR\cdot C\vdots C\cdot COOR + C_5H_{10}NH = COOR\cdot CH:C(NC_5H_{10})\cdot COOR$$

1) Claisen, B. *36*, 3668 (1903).
2) Moureu und Lazennec, C. r. *142*, 338 (1906).
3) Gauthier, A. ch. [8], *16*, 289 (1909).
4) Ruhemann und Beddow, P. Ch. S. *16*, 123 (1900); Soc. *77*, 984 (1900).
5) Dieselben, Soc. *77*, 1119 (1900).
6) Moureu und Lazennec, C. r. *142*, 450, 894 (1906).
7) Ruhemann und Stapleton, Soc. *77*, 1179 (1900).
8) Ruhemann, P. Ch. S. *21*, 123 (1905).
9) E. Fischer und Brieger, B. *47*, 2469 (1914).
10) Moureu und Lazennec, C. r. *143*, 553, 596 (1906).
11) Ruhemann und Cunnington, Soc. *75*, 954 (1899).

Acetylenketone lagern primäre und sekundäre Amine ebenfalls leicht an unter Bildung *Alkylamino-äthylenketonen.* So entsteht z. B. aus Propiolsäure-phenylketon und Benzylamin *β-Benzylamino-zimtsäure-phenylketon*[1]:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_7H_7) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Ebenso leicht wird freies Hydroxylamin addiert. Die Propiolsäurenitrile bilden in alkoholischer Lösung damit *Isoxazolon-imine* (I), die zugehörigen Carbonester *Isoxazolone* (II)[2]:

$$\text{I}\quad C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CN + NH_2OH = C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C : NH \quad (NH — O)$$

$$\text{II}\quad C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOC_2H_5 + NH_2OH = C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CO \quad (NH — O) + HOC_2H_5$$

Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd addieren ebenfalls, aber in anderer Weise, Hydroxylamin. Hier bildet sich zunächst normal ein Oxim und dann, unter Anlagerung der Hydroxylgruppe, bei Gegenwart von etwas Natronlauge ein *Isoxazol*[3]:

$$HC \vdots C \cdot CHO \rightarrow HC \vdots C \cdot CH : NOH = CH : CH \cdot CH \quad (O — N)$$

Phenylhydrazin und freies Hydrazin lagert sich unter energischer Reaktion an die dreifache Bindung an. Ersteres gibt mit Acetylen-dicarbonsäureester glatt *Oxalessigester-phenylhydrazon*[4]:

$$COOR \cdot C \vdots\vdots C \cdot COOR + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = COOR \cdot C : N \cdot NHC_6H_5 \quad (COOR \cdot CH_2)$$

letzteres unter sofortiger Ringschließung *5-Pyrazolon-carbonsäure-ester-*(3)[5]:

$$NH_2 \cdot NH_2 \quad COOR \rightarrow N \cdot NH \cdot CO \quad (COOR \cdot C — CH_2)$$

Entsprechend liefern die Acetylennitrile *Pyrazolon-imine*[6]:

$$NH_2 \cdot NH_2 \quad CN = N \cdot NH \cdot C : NH \quad (C_6H_5 \cdot C — CH_2)$$

Propargylaldehyd bildet zunächst ein normales Hydrazon, das dann unter Addition in das isomere *Phenylpyrazol* übergeht[7]:

$$N \cdot NHC_6H_5CH = N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \quad (CH — CH)$$

---

[1]) André, C. r. *152*, 525 (1911).

[2]) Moureu und Lazennec, C. r. *144*, 1281 (1907); Oliveri-Mandalà, G. *40*, I, 124 (1909); C. *1909*, II, 1461.

[3]) Claisen, B. *36*, 3665 (1903); B. *44*, 1161 (1911).

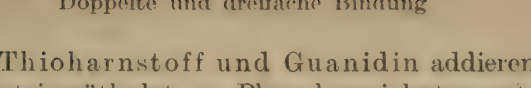
[4]) Buchner, B. *22*, 2929 (1889).

[5]) v. Rothenburg, B. *26*, 1719, 1722 (1893); Moureu und Lazennec, C. *142*, 1534 (1906); Phenylpropiolsäure; v. Rothenburg, B. *27*, 783 (1894).

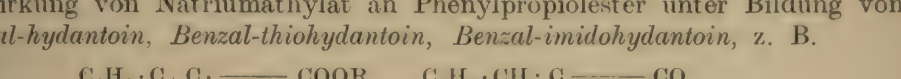
[6]) Moureau und Lazennec, C. r. *143*, 1239 (1906).

[7]) Claisen, B. *36*, 3666 (1903).

Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin addieren sich unter der Einwirkung von Natriumäthylat an Phenylpropiolester unter Bildung von *Benzal-hydantoin*, *Benzal-thiohydantoin*, *Benzal-imidohydantoin*, z. B.

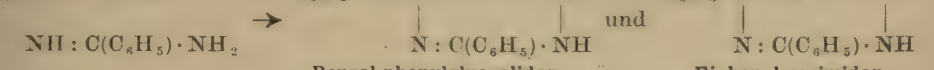


mit Benzamidin entstehen zwei isomere Produkte[1]):



Benzal-phenylglyoxalidon — Diphenyl-pyrimidon

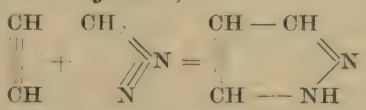
Auch Säureamide, wie Benzamid, Toluylsäureamid, Cuminamid, Anisamid lagern sich in Form ihrer Natriumverbindungen an Phenyl-propiolsäureester an unter Bildung von *Diketo-diphenyl-pyrrolinen*[1]):



Vgl. die Einwirkung von Thioharnstoff auf Phenylpropiolsäure unter 9.

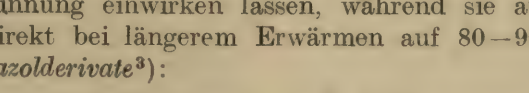
11. Anlagerung von Diazomethan, Diazoessigester, Diazobenzolimid und Stickstoffwasserstoffsäure.

Diazomethan addiert sich an Acetylen äußerst langsam, aber ziemlich glatt unter Bildung von *Pyrazol*[2]):



Die Anlagerung von Diazoessigester erfolgt zum Teil unter außerordentlich heftiger Reaktion, die sich ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln bis zur Feuererscheinung steigern kann.

Auf Acetylendicarbonester muß man daher die Diazoverbindung in ätherischer Verdünnung einwirken lassen, während sie an Phenylpropiolsäureester sich direkt bei längerem Erwärmen auf 80—90° addiert. Man erhält dabei *Pyrazolderivate*[3]):



4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonester

Ganz analog findet die Anlagerung von Diazobenzolimid statt, und zwar unter Bildung von *Triazolderivaten*, die sich in ätherischer Lösung langsam schon bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur bilden[4]):

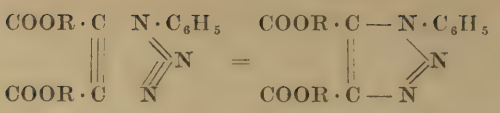
---

[1]) Ruhemann und Stapleton, P. Ch. S. *16*, 11 (1900); Ruhemann, Soc. *95*, 984, 1603 (1909); C. *1909*, II, 434, 2171.

[2]) v. Pechmann, B. *31*, 2950 (1898).

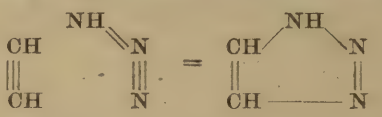
[3]) Buchner, B. *22*, 842 (1889); Buchner und Fritsch, B. *26*, 256 (1893); Buchner, A. *273*, 252 (1893).

[4]) Michael, Luehn und Highbee, C. *1898*, II, 197.



An Acetylen selbst addiert sich Diazobenzolimid in Acetonlösung beim Erhitzen im Rohr unter Bildung von *Phenyltriazol*[1]).

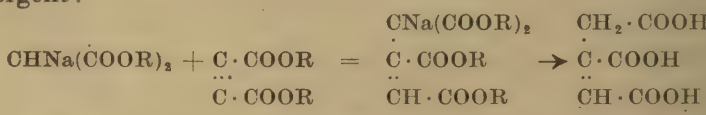
Ebenso addiert sich Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylen in Acetonlösung bei 70stündigem Erhitzen auf 100° unter Bildung von *Triazol*[1]):



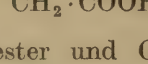
Acetylencarbonsäure gibt schon bei ¼stündigem Erhitzen mit einer ätherischen Lösung derselben Säure *Triazol-dicarbonsäure*, und analog reagiert Phenyl-propiolsäure[2]).

12. Anlagerung von Natriummalonsäureester, Ketonsäureestern und Ketonen.

Gerade wie an olefinische Säuren addiert sich Natriummalonester auch an Acetylensäuren, wenn man ihn auf deren Ester in ätherischer oder benzolischer Lösung längere Zeit einwirken läßt. Acetylendicarbonsäureester liefert so nach dem Zersetzen mit Wasser und Schwefelsäure zunächst eine Tetracarbonsäure, die unter Kohlensäureverlust in guter Ausbeute in *Aconitsäure* übergeht:

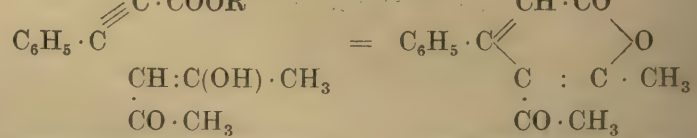


Aus Phenylpropiolsäureester bildet sich analog *Phenyl-glutaconsäure*[3])



und aus Acetylendicarbonsäureester und Oxalessigester ebenfalls *Aconitsäure*[4]).

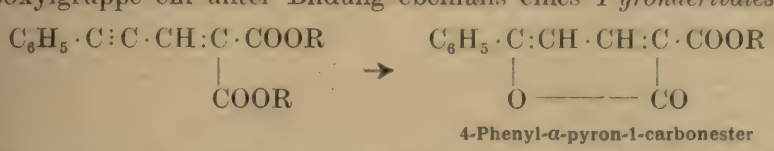
Auch β-Diketone und β-Ketonsäureester addieren sich an Acetylenderivate unter Bildung von *Acyl-α-pyronen* bzw. *α-Pyron-carbonsäureestern*. Die Vereinigung wird durch Erhitzen unter Zusatz von Natriumäthylat bewirkt, evtl. auch in ätherischer Lösung[5]):



Phenylpropiolester + Acetylaceton — Phenylmethylacetyl-α-pyron

[1]) Dimroth und Fester, B. *43*, 2219 (1910).
[2]) Oliveri-Mandalà und Coppola, G. *40*, II, 435 (1910); C. *1910*, II, 225.
[3]) Michael, J. pr. *49*, 20 (1894); Ruhemann, Soc. *73*, 1006 (1898); *75*, 245 (1899). [4]) Lovén, B. *22*, 3053 (1889).
[5]) Ruhemann und Cunnigton, Soc. *75*, 778 (1899).

In etwas anderer Weise erfolgt die Addition zwischen Phenylpropargylaldehyd und Malonester. Hier tritt erst Kondensation und dann Anlagerung der Carboxylgruppe ein unter Bildung ebenfalls eines *Pyronderivates*[1]).



4-Phenyl-α-pyron-1-carbonester

Desoxybenzoin vermag sich bei Gegenwart von in Äther suspendiertem Natriumäthylat an Phenylpropiolsäureester anzulagern unter Bildung von *Triphenyl-pyron*[2]):

13. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen.

Die Anlagerung von Methan und seinen Homologen an Acetylen erfolgt beim Überleiten von solchen Gemischen bei 200—350° über nicht metallische Kontaktsubstanzen, wie SiO_2, TiO_2[3]) u. a. oder solche Kontaktkörper, die aus Gemischen von edlen und unedlen Metallen bestehen[4]).

$$C_2H_2 + CH_4 = CH_3 \cdot CH{:}CH_2 \text{ (}\textit{Propylen}\text{)},$$
$$C_2H_2 + C_2H_6 = C_2H_5 \cdot CH{:}CH_2 \text{ (}\textit{Butylen}\text{)}.$$

Bei höherer Temperatur soll auch die Bildung von *Isopren* erfolgen:

$$CH_3 \cdot CH{:}CH_2 + CH{:}CH = CH_3 \cdot C(:CH_2)\cdot CH{:}CH_2$$

Nach einer sehr alten Angabe soll sich Acetylen auch an Äthylen addieren, wenn beide durch ein glühendes Rohr geleitet werden, und zwar unter Bildung von *Butadien*[5]):

$$CH{:}CH + CH_2{:}CH_2 \rightarrow CH_2{:}CH \cdot CH{:}CH_2.$$

---

[1]) Claisen, B. *36*, 3671 (1903).
[2]) Ruhemann, Soc. *97*, 457 (1910).
[3]) Chemische Fabrik Buckau-Magdeburg, D. R. P. 294794 (1919).
[4]) Heinemann, D. R. P. 315747 (1919).
[5]) Berthelot, A. ch. [4], *9*, 466 (1867); Noyes, Am. *8*, 362 (1886).

Darstellung und Anwendung der wichtigsten Enzyme

von

Prof. Dr. **J. Meisenheimer** in Greifswald.

Zur Gewinnung von Enzymen[1]) ist man ausschließlich auf ihr Vorkommen im Tier- und Pflanzenkörper angewiesen. Die Reindarstellung eines Enzyms ist bisher in keinem einzigen Falle auch nur annähernd gelungen. Da infolgedessen ihre chemische Zusammensetzung vollkommen unbekannt ist, kann heutigen Tages an eine künstliche Darstellung, an eine Synthese, nicht im entferntesten gedacht werden.

Die Hindernisse, welche einem erfolgreichen Ausbau der Chemie der Enzyme im Wege stehen, sind sehr mannigfaltiger Art. Zunächst finden sich diese Stoffe, ihrer Natur als Katalysatoren entsprechend (vgl. S. 388 ff.), im Organismus stets nur in sehr geringer Menge; da die kleinsten Quantitäten genügen, um eine gewaltige Wirkung zu entfalten, so wäre eine Anhäufung in irgendeinem Organe zweckwidrig. Ferner sind sie sehr unbeständig, sowohl gegenüber chemischen Agenzien als physikalischen Einflüssen, insbesondere werden sie beim Kochen mit Wasser zerstört; auch vernichtet häufig ein Enzym das andere, wenn, wie das meist der Fall ist, mehrere gleichzeitig in derselben Lösung vorhanden sind[2]). Als erschwerender Umstand kommt endlich hinzu, daß sie sicherlich von sehr verwickelter Zusammensetzung sind. Es ist in den letzten Jahren in mehreren Fällen nachgewiesen worden, daß die typische Enzymwirkung nicht auf der Tätigkeit eines Stoffes (des eigentlichen Enzyms) beruht, sondern daß die Reaktion erst durch das Zusammenwirken mit einer zweiten Substanz (dem Koenzym) oder gar mit noch mehr Faktoren zustande kommt. Ferner existieren vielfach Zymogene und Antienzyme; aus ersteren wird das Enzym langsam gebildet, letztere wirken seiner Tätigkeit entgegen.

[1]) Reichhaltige Zusammenstellungen über Literatur der Enzyme findet man bei C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig, 1909. — H. Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, Wiesbaden, 1910. — J. Wohlgemuth, Grundriß der Fermentmethoden, Berlin, 1913.

[2]) Vgl. E. Buchner und R. Rapp, B. *30*, 2669 (1897).

Alle diese Schwierigkeiten machen es begreiflich, daß die Reindarstellung von Enzymen bisher nicht geglückt ist. In vielen Fällen ist sie sogar kaum versucht; man beschränkte sich vorläufig nur darauf, die Wirkung außerhalb des lebenden Körpers, also abgetrennt von den Lebenserscheinungen, nachweisen zu können. Eine ganze Anzahl der unten beschriebenen „Darstellungsmethoden" sind weiter nichts als derartige Scheidungen zwischen Enzymreaktion und Lebensprozeß, wobei unter letzterem Begriff alle diejenigen Vorgänge zusammengefaßt sind, welche noch nicht ohne Beteiligung der lebenden Zelle durchgeführt werden konnten.

Der allgemeine Weg der Enzymdarstellung besteht darin, daß man die tierischen oder pflanzlichen Organismen oder Organe, welche das gewünschte Enzym enthalten, mit Wasser oder wäßrigen Lösungen extrahiert oder, falls das Enzym nicht durch die Zellwand diffundiert, zunächst mechanisch die Zellen zerreißt und direkt den Zellsaft auspreßt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Fällen der erhaltenen Flüssigkeiten mit Alkohol, mit Aceton, durch Aussalzen mit einem unschädlichen anorganischen Salz, durch Mitniederreißen bei Erzeugung eines indifferenten Niederschlags, durch Dialyse usw. Der Erfolg des angewandten Verfahrens läßt sich durch Prüfung auf anhaftende bekannte Verunreinigungen und durch Bestimmung der Wirkungskraft beurteilen.

Im folgenden sind die Enzyme in vier Hauptgruppen zusammengefaßt, für deren Aufstellung ihre Wirkung maßgebend war:

I. Enzyme des Eiweißumsatzes.
II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen).
III. Enzyme des Kohlenhydratauf- und -abbaus.
IV. Oxydasen.

Ausführliche Berücksichtigung haben im nachstehenden lediglich die wichtigsten Enzyme gefunden, nur für diese sind genaue Darstellungsmethoden angegeben; die anderen sind im höchsten Falle kurz erwähnt. Bei der Auswahl der beschriebenen Verfahren war auch der Gesichtspunkt maßgebend, daß möglichst alle bisher angewandten Arbeitsweisen wenigstens in einem Beispiel wiedergegeben werden sollten. Gemeinsam mit den betreffenden Enzymen werden die zugehörigen Pro- und Koenzyme, soweit solche bekannt sind, abgehandelt. Da die Güte der gewonnenen Präparate lediglich durch Vergleich mit der Wirkung anderer beurteilt werden kann, ist an die Darstellungsmethoden stets die Prüfung auf Wirkungskraft angeschlossen. Zum Schluß folgen erforderlichen Falls Angaben über die Verwendung des Enzyms.

I. Die Enzyme des Eiweißumsatzes.

a) Proteolytische Enzyme.

Die eiweißabbauenden oder proteolytischen Enzyme zerfallen nach ihrer Wirkungsweise in zwei Hauptgruppen, die *Peptasen (Pepsine)* und die *Tryptasen (Trypsine)*. Die Enzyme der ersten Gruppe greifen genuine Eiweißstoffe nur in schwach saurer Lösung an und verändern sie nicht sehr weitgehend; als Einwirkungsprodukte erscheinen die Albumosen und Peptone, d. h. lösliche Eiweißstoffe von noch immer sehr kompliziertem Aufbau.

1. Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist die *Peptase* der Wirbeltiere; zu ihrer Darstellung benutzt man ihr reichliches Vorkommen im Magen gewisser Säuger. Eine an Enzym reiche Flüssigkeit erhält man leicht, indem man die innerste Schleimhaut eines Kalbs- oder Schweinemagens mit Wasser oder verdünnten Glycerinlösungen extrahiert. Aus dieser Lösung kann die Peptase zusammen mit Eiweißstoffen als gelblich-weißes haltbares Präparat durch Alkohol ausgefällt werden. So werden die gewöhnlichen Peptasepräparate gewonnen. Eine Reinigung läßt sich nach E. Brücke[1]) dadurch erzielen, daß man in dem wäßrigen Auszug aus der Magenschleimhaut einen Niederschlag von Calciumphosphat erzeugt, welcher das Enzym mit niederreißt. Durch Wiederauflösen in sehr schwacher Salzsäure und nochmaliges Niederreißen mit einer Cholesterinfällung ist eine weitere Reinigung zu erreichen. Das Verfahren ist später von C. Sundberg[2]) in folgender Weise abgeändert worden:

Darstellung gereinigter Peptase. Von einem Kalbsmagen wird der Pylorusteil abgetrennt und von der Oberfläche des gereinigten und sorgfältig mit Wasser abgewaschenen Magens die oberste Schleimhaut abgeschabt. Die erhaltene Masse wird mit einer abgewogenen Menge Kochsalz verrieben und dann mit soviel Wasser versetzt, daß eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht; nach 2—3 Tagen filtriert man ab und entfernt das Chlornatrium durch Dialyse gegen angesäuertes Wasser. Dabei scheidet sich eine Proteinsubstanz aus, welche auch etwas Peptase mit sich niederreißt. Um die letzten noch vorhandenen geringen Mengen koagulierbaren Eiweißes in Pepton zu verwandeln, läßt man die Lösung bei 40° 1—2 Wochen stehen. Sie gibt jetzt kaum noch Eiweißreaktionen, die Verdauungsfähigkeit aber erfährt keine merkliche Herabsetzung. Sie wird jetzt bei noch immer schwachsaurer Reaktion mit einer Chlorcalciumlösung und einer dieser äquivalenten Menge Natriumphosphat vermischt und mit Ammoniak neutralisiert. Der ausfallende Calciumphosphatniederschlag reißt die Peptase zum Teil mit nieder; um eine vollständigere Ausfällung zu erreichen, muß man die Operation noch 2—3 mal wiederholen. Die gesammelten Fällungen werden ausgewaschen, in möglichst wenig 5%iger Salzsäure gelöst und der Dialyse unterworfen, bis die Lösung keinerlei Eiweißreaktionen mehr gibt. Dann fügt man das 5—6 fache Volumen Alkohol hinzu, wodurch die Peptase allmählich als rein weiße flockige Fällung ausgefällt wird. Das abgesaugte und getrocknete Pulver bewahrt seine Wirkungskraft lange Zeit ungeschwächt.

Durch Extraktion der Magenschleimhaut mit Wasser, verdünnten Salzlösungen usw. erhält man stets Auszüge, die naturgemäß neben der Peptase eine große Menge anderer Stoffe enthalten, welche erst auf kompliziertem Wege entfernt werden müssen. Eine weit reinere Peptaselösung stellt der natürliche Magensaft dar, welchen man nach J. P. Pawlow[3]) in beliebigen Mengen, frei von Speiseresten und anderen Beimengungen, sich verschaffen kann, indem man einem Hunde eine gewöhnliche Magenfistel anlegt und außerdem die Operation der Ösophagotomie ausführt. Dadurch wird die Verbindung zwischen Mund- und Magenhöhle unterbrochen; die beiden Stümpfe der Speiseröhre werden gesondert in die Hautwunde eingeheilt. Füttert man einen solchen Hund mit Fleisch, so fällt das gefressene Fleisch am Halse aus dem offenen Ende der Speiseröhre wieder heraus, in dem leeren Magen aber beginnt infolge Reizung der Nerven eine kräftige Absonderung von Magensaft, welcher nach außen abfließt und so leicht in großer Menge, in Hunderten von Kubik-

[1]) E. Brücke, Vorlesungen über Physiologie, (1881), I, 304.
[2]) Sundberg, H. *9*, 319 (1885).
[3]) Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen, *(1898)*, 13.

zentimetern, erhalten wird. Dieser reine Magensaft stellt ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines trefflichen Peptasepräparates[1]) dar:

Der filtrierte Magensaft wird 20 Stunden lang bei 0° in Pergamentschläuchen gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Flüssigkeit trübt sich im Dialysator und bald setzt sich in durchsichtigen Kügelchen ein Niederschlag ab, der den größten Teil der in der Lösung vorhandenen Peptase enthält. Dialysiert man zu lange, so geht der entstandene Niederschlag wieder in Lösung, kann aber durch Zusatz von Salzsäure bis zu 0,02% von neuem hervorgerufen werden. Es wird zentrifugiert, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Den in der Mutterlauge verbliebenen Rest kann man durch Ammoniumsulfat aussalzen und nach dem Aufnehmen in 0,2%iger Salzsäure wie oben durch Dialyse reinigen.

Das gewonnene Präparat ist frei von Phosphor, enthält aber Stickstoff und Schwefel. Es gibt keinerlei Eiweißreaktionen mehr; trotzdem verdaut es Eiweiß noch etwa ebenso stark wie der ursprüngliche Magensaft. Zur Bestimmung seiner Wirksamkeit[2]) sind zahlreiche Methoden in Vorschlag gebracht, von denen die beiden einfachsten, für klinische Versuche am meisten in Betracht kommenden, hier angeführt seien:

Eine abgemessene Menge der Peptaselösung (etwa 0,5 bis 1 ccm) wird mit 10 bis 12 ccm 0,1%iger Salzsäure verdünnt und dazu etwas mit Carmin gefärbtes, sehr gleichmäßig zerriebenes Blutfibrin, sog. Carminfibrin, welches man in 0,1%iger Salzsäure hat aufquellen lassen, zugegeben. Die Flüssigkeit bleibt unter häufigem Umrühren etwa 10 Minuten stehen und wird dann rasch durch Glaswolle filtriert. Mit dem Fibrin löst sich auch das Carmin; die Intensität der Rotfärbung der Flüssigkeit bildet das Maß für die verdaute Eiweißmenge[3]). Zum Vergleich benutzt man verdünnte Carminlösungen von bekanntem Farbstoffgehalt. — Oder man saugt in Glascapillaren von 1–2 mm lichter Weite Hühnereiweiß auf und läßt das Eiweiß durch Eintauchen der Röhren in Wasser von 95° gerinnen. 1½—2 cm lange Stückchen der zerschnittenen Capillaren werden in der Verdauungsflüssigkeit horizontal eingelegt und 10 bis 12 Stunden bei 37° darin belassen. Das Eiweiß wird von den Enden der Röhrchen her aufgelöst; die Länge des gelösten Cylinders wird genau gemessen[4]). — Die verdaute Eiweißmenge wächst annähernd proportional mit der Quadratwurzel aus der Peptasekonzentration (Schützsche Regel).

Die Durchführung eines künstlichen Verdauungsversuchs erfolgt allgemein nach dem ursprünglich von A. Stutzer[5]) angegebenen Verfahren:

2 g aufs feinste zerkleinerter, durch 6stündiges Ausziehen mit Äther entfetteter Substanz werden mit ca. 450 ccm Wasser, 1 g eines käuflichen Peptasepräparates und 20 ccm 10%iger Salzsäure 48 Stunden lang im Brutschranke unter öfterem Umschütteln digeriert; etwa alle 12 Stunden setzt man jedesmal weitere 10 ccm der gleichen Salzsäure hinzu, so daß die Verdauungsflüssigkeit schließlich 1% Salzsäure enthält. Nach dieser Behandlung sind die gesamten Eiweißstoffe in leicht lösliche Albumosen und Peptone umgewandelt. Man saugt vom Unlöslichen ab, wäscht sorgfältig aus und bestimmt im Rückstand den Stickstoffgehalt. Die gefundene Stickstoffmenge, vom Gesamtstickstoff abgezogen, ergibt die Menge des verdaulichen Stickstoffs.

Die Peptase ist in der Magenschleimhaut nicht als solche enthalten, sondern als Zymogen, sogenannte *Propeptase*, welche durch Säuren rasch in

---

[1]) C. A. Pekelharing, H. *35*, 14 (1902); vgl. auch H. *22*, 233 (1896/97) und M. Nencki und N. Sieber, H. *32*, 295 (1901).

[2]) Vgl. L. J. Geselschap, H. *94*, 205 (1915).

[3]) P. Grützner, Pfl. *106*, 478 (1904/5).

[4]) S. G. Mett, zitiert nach P. Grützner, a. a. O. — Vgl. auch J. P. Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen, (1898), 31.

[5]) Stutzer, zitiert nach J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin, 4. Aufl., Bd. 3, 1. Teil, S. 256 (1910).

Peptase umgewandelt wird. Zu ihrer Isolierung verfährt man nach A. Glaessner[1]) wie folgt:

Die Schleimhaut des Fundusteils eines Schweinemagens, abpräpariert und fein gehackt, wird mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser versetzt, Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugefügt und mit Toluol überschichtet 3—4 Wochen bei 40° sich selbst überlassen. Fertig gebildete Peptase sowie das Labzymogen gehen hierbei zugrunde; die zum Schlusse filtrierte klare Lösung enthält neben Eiweißstoffen usw. nur noch die Propeptase. Um letztere nachzuweisen, fügt man zu 0,5 ccm Extrakt ebenso viel $^n/_5$-Salzsäure und digeriert eine Viertelstunde bei 40°. Wirft man nunmehr eine Fibrinflocke in die Flüssigkeit, so beobachtet man alsbald Auflösung.

In reinerer Form, d. h. frei von Eiweißstoffen, erhält man die Propeptase, wenn man den frisch bereiteten, schwach alkalischen Auszug mit Uranylacetat fällt. Dabei werden die Zymogene der Peptase und des Chymosins (s. u.), nicht aber das Eiweiß, mit niedergerissen. Die Fällung löst man zur Trennung von Propeptase und Prochymosin in verdünnter Essigsäure und versetzt mit äquivalenten Mengen von Uranylacetat und Dinatriumphosphat. Der entstehende feinflockige Niederschlag von Uranylphosphat reißt nur die Propeptase mit sich nieder, während Prochymosin in Lösung bleibt. Der Fällung läßt sich die Propeptase durch Extrahieren mit schwach alkalischem Wasser entziehen.

Die in der Magenwand der Wirbeltiere ebenfalls enthaltene *Antipeptase*, welche die Magenwand vor dem Angriff des Enzyms schützt, läßt sich nach E. Weinland[2]) in der Weise isolieren, daß man aus dem auf üblichem Wege gewonnenen wäßrigen oder besser mit Hilfe einer 1%igen Kochsalzlösung erhaltenen Extrakt zuerst mit 1,5 Volumen Alkohol die Peptase ausfällt und dann nochmals zwei Raumteile Alkohol hinzugibt. Das sich binnen 24 Stunden zu Boden setzende feine Pulver hebt, in 0,2%iger Salzsäure gelöst, die Wirkung nicht allzu großer Peptasemengen vollständig auf; bei stärkerer Konzentration der Salzsäure (0,4—0,6%) dagegen bleibt die Hemmung aus.

2. Im Gegensatz zur Peptase greift die *Tryptase* Eiweiß nur im neutralen oder besser schwach alkalischen Medium an. Die Tryptase der Wirbeltiere wird von der Pankreasdrüse sezerniert. Ein vorzügliches Ausgangsmaterial für ihre Gewinnung stellt daher der aus einer Pawlowschen Pankreasfistel[3]) abfließende Pankreassaft dar. Durch Fällen mit Alkohol erhält man daraus ein sehr wirksames Präparat, welches indessen noch stark durch Eiweißstoffe verunreinigt ist. Kühne gewann eine Substanz von hoher tryptischer Kraft, indem er zerkleinertes Rinderpankreas entweder frisch, oder mit Alkohol und Äther getrocknet, mit Wasser bei Gegenwart eines Antiseptikums extrahierte und die Auszüge nach längerem Digerieren bei 40° mit Ammoniumsulfat fällte. In neuerer Zeit hat sich K. Mays[4]) um die Reindarstellung des Enzyms bemüht.

Rinderpankreas wird möglichst sorgfältig von Fett und Bindegewebe befreit, in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und dann einige Tage mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge Wasser bei Gegenwart von Toluol und 0,2% Salicylsäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Filtrat davon macht man mit Soda alkalisch, sättigt mit Kochsalz und filtriert den entstehenden Niederschlag ab. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nunmehr mit Ammoniumsulfat gesättigt. Es tritt eine neue Fällung ein, welche die Hauptmenge der Tryptase enthält. Das so gewonnene Präparat gibt in den meisten Fällen kaum mehr Biuretreaktion und verdaut, wenn die Darstellung gut gelungen ist, Fibrin noch ebensogut wie der ursprüngliche Extrakt.

---

[1]) Glaessner, Btr. *1*, 1 (1901). [2]) Weinland, Z. B. *44*, 48 (1903).
[3]) Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen, (1899), S. 7.
[4]) Mays, H. *38*, 428 (1903).

Die Pankreasdrüse liefert ebensowenig wie die Magenschleimhaut fertiges Enzym, sondern ein Zymogen. Ganz reiner Pankreassaft enthält daher keine Tryptase, sondern nur das Trypsinogen. Durch Beimischung von Darmsaft wird das Trypsinogen aktiviert, und zwar durch die sich darin findende Enterokinase[1]).

Zur Prüfung der Tryptasepräparate eignen sich die gleichen Methoden wie für die Peptase (s. dort), nur daß man an Stelle von Salzsäure etwa 0,5—1% entwässerte Soda hinzufügt. Um einen Verdauungsversuch durchzuführen, bringt man die Substanz mit der Tryptaselösung zusammen, setzt 1% Soda hinzu und läßt sie im Brutschrank (37—40°) stehen. Bei dieser Behandlung werden die Eiweißstoffe bis zu den einfachsten Bruchstücken, Aminosäuren, Diaminosäuren usw. abgebaut. Doch ist diese totale Zerstörung wahrscheinlich gar nicht der Tätigkeit der eigentlichen Tryptase, sondern der eines verwandten Enzyms, der *Ereptase*, zuzuschreiben, welches sehr verbreitet ist und von O. Cohnheim[2]) aus dem Darm des Hundes isoliert worden ist:

Die vorsichtig abgeschabte Darmschleimhaut eines frisch getöteten Hundes wird mit Sand gründlich zerrieben, 12 Stunden mit alkalischer physiologischer Kochsalzlösung extrahiert und dann abgepreßt. Die trübe, rötliche Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von 1½ Volumina gesättigter Ammoniumsulfatlösung einen dicken Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert, in Wasser suspendiert und dialysiert. Der größte Teil der Eiweißkörper wird dabei unlöslich, während das Enzym in Lösung geht. Nach 3—4 Tagen ist alles Ammoniumsulfat entfernt; die Flüssigkeit enthält nur noch geringe Mengen Eiweiß, spaltet, wie die Tryptase in schwach alkalischer Lösung, schnell und reichlich Pepton in kristallinische Produkte, greift dagegen im Gegensatz zur Tryptase native Eiweißkörper (z. B. Fibrin) überhaupt nicht an.

Eine *Antitryptase*[3]) läßt sich, ähnlich wie viele andere Antienzyme, erzeugen, wenn man durch Tonfilter filtrierte Tryptaselösungen einem Meerschweinchen intraperitoneal injiziert. Das Serum eines derartig behandelten Tieres hemmt die Tryptasewirkung in auffallendem Maße, weit stärker als das normale Serum.

Als Beispiel eines pflanzlichen Verdauungsenzyms sei die Darstellung der sogenannten *Hefenendotryptase*[4]) angeführt:

500 g gut ausgewaschener Brauerei- oder Bäckereihefe werden mit 30 g Calciumcarbonat und 30 ccm Chloroform verrieben und der flüssige Brei bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen preßt man durch ein Siebtuch und filtriert den trüben Saft wiederholt durch Faltenfilter. Die hellgelbe, klare, sehr eiweißreiche Flüssigkeit wird unter Zusatz von Toluol 4—6 Tage lang in einem Sörensenschen Dialysator bei 0° dialysiert. Allmählich scheiden sich Eiweißstoffe aus, von welchen man abfiltriert. Der Saft enthält Peptase, Tryptase und Ereptase zugleich in reichlicher Menge. Eine Trennung oder Anreicherung gelingt nicht. — Auch der Buchnersche Hefepreßsaft[5]) (S. 840) und der Lebedewsche Macerationssaft[6]) (S. 841) ist proteolytisch sehr wirksam.

b) Koagulierende Enzyme.

1. *Labenzym (Chymosin).* Der Magensaft und die Magenschleimhaut der Wirbeltiere enthalten neben der Eiweiß spaltenden Peptase auch ein Eiweiß

[1]) O. Hammarsten, Lehrbuch der physiolog. Chemie, (1911), S. 467.
[2]) Cohnheim, H. *33*, 457 (1901).
[3]) P. Achalme, Annales de l'Institut Pasteur, *15*, 737 (1901).
[4]) A. H. Koelker, H. *67*, 298 (1910); K. G. Dernby, Bi. Z. *81*, 135 (1917).
[5]) M. Hahn und L. Geret Z. B. *40*, 152 (1900); E. und H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, *(1903)*, S. 323.
[6]) E. Abderhalden und A. Fodor, F. *1*, 533 (1916).

koagulierendes Enzym, das Chymosin, welches das Casein der Milch zum Gerinnen bringt; alle Peptasepräparate enthalten daher gleichzeitig das Labenzym. Die Trennung von der Peptase gelingt nach O. Hammarsten[1]) folgendermaßen:

Der Labmagen eines Saugkalbes wird von dem Darm und den drei anderen Mägen getrennt, längs der kleinen Curvatur aufgeschnitten und von dem Inhalte durch Ausspülen mit Wasser befreit. Dann wird der Pylorusteil so reichlich weggeschnitten, daß wenigstens 3—5 cm von den großen Falten des Fundusteiles mit weggenommen werden; der Pylorusteil ist weniger reich an Enzymen als der Fundusteil und liefert außerdem einen schleimreicheren Extrakt. Der Rest des Magens wird äußerst sorgfältig gewaschen und darauf mit dem Rande eines Uhrglases die Drüsenschicht abgeschabt. Die gewogene Masse verteilt man in der 10—20 fachen Menge 0,2%iger Salzsäure und läßt die Säure 12—24 Stunden bei wenig über 0° unter wiederholtem Umschütteln einwirken. Dann wird filtriert. Der so gewonnene Saft enthält Pepsin und Chymosin nebeneinander. Die Abtrennung des Chymosins vom Pepsin verspricht nur dann Erfolg, wenn viel Chymosin zugegen ist. Man überzeugt sich daher zunächst von der kräftig labenden Wirkung des Auszugs, er muß so chymosinreich sein, daß er nach der Neutralisation und Verdünnung mit dem 20 fachen Volumen Wasser das 5—10 fache Volumen Milch bei 37° innerhalb 1 Minute koaguliert. Ist dies der Fall, so versetzt man auf 100 ccm Infusion mit 1 g Magnesiumcarbonat und schüttelt wiederholt einige Minuten. Dann wird filtriert und das Verfahren so oft wiederholt (meist 3 mal), bis eine neutralisierte, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Probe bei dem Säuregrad von 0,1% Salzsäure binnen 1 Stunde Fibrinflocken nur noch zum starken Aufquellen bringt, aber es sonst nicht sicher angreift, während die labende Wirkung fast ungeschwächt bleiben muß. — Um die Zeit abzukürzen, ist es zweckmäßig, zunächst im Vorversuch mit 100 ccm die Zahl der nötigen Fällungen festzustellen und erst dann zum Hauptversuch zu schreiten. — Das alkalisch reagierende Filtrat vom Magnesiumcarbonat wird angesäuert und mit einer Lösung von Cholesterin in Alkohol und etwas Äther rasch vermischt. Nach kräftigem Umschütteln wird das Cholesterin abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in nicht zu viel Wasser fein aufgeschlämmt, Äther zugegeben und leise geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird von der Ätherlösung getrennt und der Äther darin möglichst rasch in flacher Schale verdunstet. Die Lösung koaguliert Milch sehr kräftig, greift dagegen in 0,2%iger Salzsäure bei 37° Fibrin binnen 12 Stunden nicht merklich an.

Die Trennung des Prochymosins vom Propepsin ist bereits Seite 830 beschrieben; durch Säure wird es in Chymosin übergeführt.

Die Wirksamkeit des Chymosins bestimmt man in der Weise, daß man ermittelt, wie stark eine Lösung des Enzyms verdünnt werden kann, bis sie eben noch eine gegebene Menge auf 40° erwärmter Milch in 30 Minuten zur typischen Koagulation zu bringen vermag[2]).

2. *Fibrinenzym (Thrombase).* Dem Tierkörper frisch entströmendes Blut gerinnt nach kurzer Zeit infolge Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin, welches unlöslich ist und sich abscheidet. Die Koagulation wird durch ein Enzym, die Thrombase, bewirkt, welche indessen nicht als solche, sondern als Proenzym in dem Blut vorhanden ist und durch verschiedenerlei Einflüsse aus dem Zymogen entsteht. Zur Gerinnung ist weiterhin die Gegenwart von Kalksalzen erforderlich; man kann daher die Gerinnung durch Entfernen des fällbaren Kalks verhindern und demnach verhältnismäßig reines Fibrinogen in folgender Weise gewinnen[3]):

Beim Schlachten eines Pferdes fängt man das Blut in einem Gefäß auf, welches eine 5—6%ige Kaliumoxalatlösung enthält. Es wird gut durcheinander gemischt; die Menge des Oxalates muß so bemessen sein, daß das Gemenge am Schluß 0,25—0,3% Oxalat enthält. Das Plasma wird durch starkes Zentrifugieren von festen Teilchen be-

[1]) O. Hammarsten, H. *56*, 26 und 53 (1908).
[2]) K. Glaessner, Btr. *1*, 5 (1901). [3]) O. Hammarsten, H. *22*, 344 (1896/97).

freit, bleibt mindestens 20 Stunden bei 0° stehen und wird dann nochmals von einem amorphen Niederschlag, der die Prothrombase enthält, abfiltriert. Zu der ganz klaren Flüssigkeit setzt man ein halbes Volumen konzentrierter reinster Chlornatriumlösung, filtriert und fällt mit nochmals 1—1½ Volumen der gleichen Lösung. Der dabei entstehende Fibrinogenniederschlag wird in einer etwas Kaliumoxalat haltenden 6—8%igen Kochsalzlösung gelöst und wie oben wieder ausgefällt. Das Verfahren wird dann noch 1–2 mal wiederholt. Der schließlich gewonnene, noch etwas Kochsalz enthaltende Niederschlag wird in Wasser gelöst und gegen Wasser, das eine Spur Natronlauge enthält, dialysiert. Aus der fast salzfreien Lösung kann schließlich das Fibrinogen durch Fällen mit Alkohol niedergeschlagen werden.

Die Lösung des so gewonnenen Fibrinogens in destilliertem Wasser darf mit Kalksalzen nicht gerinnen, wohl aber auf Zusatz einer Lösung von Thrombase. Die Thrombase ist im Blut nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden, sie entsteht erst unmittelbar vor dem Gerinnungsvorgang in komplizierter, noch nicht vollkommen aufgeklärter Weise unter Mitwirkung von Kalksalzen. Sie ist daher nach der Gerinnung im Blutserum enthalten; für ihre Bereitung aus letzterem gibt O. Hammarsten[1]) folgende Vorschrift:

Man versetzt zentrifugiertes Pferdeblutserum mit 0,3% Kaliumoxalat, zentrifugiert das Calciumoxalat ab, verdünnt mit 2—3 Teilen Wasser, läßt 24 Stunden stehen und entfernt den flockigen Niederschlag durch Filtration. Aus der nunmehr ganz klaren Flüssigkeit wird durch stärkeres Verdünnen mit Wasser und Zugabe von etwas Essigsäure die Thrombase neben Eiweißstoffen gefällt. Man löst nochmals in etwas alkalihaltigem Wasser und fällt in gleicher Weise.

Das so erhaltene Produkt ist ganz frei von fällbarem Kalk und wirkt, in Wasser unter Zusatz von etwas Chlornatrium gelöst, auf Fibrinogenlösungen energischer als das Plasma selbst.

Nicht für die Wirkung, sondern nur für die Bildung des Enzyms ist also die Gegenwart von Kalksalzen erforderlich.

Gewöhnlich wird die Thrombase nach dem von A. Schmidt[2]) angegebenen Verfahren gewonnen: Man versetzt Blutserum mit der 20fachen Menge Alkohol und läßt den gebildeten Niederschlag unter dem Alkohol monatelang stehen. Vor dem Gebrauch filtriert man die Fällung ab und trocknet über Schwefelsäure. Bei der Extraktion mit physiologischer Kochsalzlösung geht das Enzym in Lösung.

c) Harnstoff und Harnsäure zersetzende Enzyme.

In näherem Zusammenhang mit den Enzymen des Eiweißstoffwechsels stehen noch die Harnstoff und Harnsäure zersetzenden Enzyme, insofern als ihre Tätigkeit ebenfalls in der Verseifung der Säureamidgruppe besteht. Sie finden sich in zahlreichen Bakterien. Eine wäßrige Lösung der ersteren, der *Urease*, gewinnt man nach P. Miquel[3]), indem man Kulturen eines Harnstoff vergärenden Bazillus in mit Harnstoff versetzter Peptonbouillon durch eine keimdichte Chamberlandkerze filtriert. Moll[4]) erreichte die Abtrennung der Enzymwirkung von der lebenden Zelle dadurch, daß er

[1]) Hammarsten, a. a. O.

[2]) A. Schmidt, Die Blutlehre, Leipzig, (1892). Weitere Beiträge zur Blutlehre, Wiesbaden 1895.

[3]) Miquel, Annales de micrographie *5*, 371 (1893), zitiert nach A. Mayer und J. Meisenheimer, Gärungschemie, (*1906*), S. 227. — Vgl. auch C. r. *111*, 397 (1890).

[4]) Moll, Btr. *2*, 344 (1902).

die dick und trübe gewordene Kulturflüssigkeit samt den Bakterien in Alkohol eintrug. Das erhaltene staubtrockene Pulver verwandelte Harnstoff kräftig in Ammoniumcarbonat; dagegen waren wäßrige Auszüge davon unwirksam. — Sehr reich an Urease ist die Sojabohne[1]); man erhält sehr kräftig wirkende wäßrige Lösungen, wenn man die zerstoßenen Bohnen mit Wasser auszieht.

II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen).

1. *Tierische Lipase.* Fettspaltende Enzyme finden sich im Körper der höheren Tiere in verschiedenen Organen, im Magen, im Pankreas, in der Leber. Sie sind im Gegensatz zu allen anderen Enzymen in Wasser schwer oder unlöslich und zum Studium ihrer Wirkungen benutzt man am besten den natürlichen Magen- oder Pankreassaft oder die zerkleinerte Pankreasdrüse selbst. Leichter zu gewinnen sind die den eigentlichen Lipasen nahestehenden, einfachere Ester spaltenden *Esterasen*[2]):

Fein gewiegte und mit Quarzsand verriebene frische Rindsleber wird mit 0,9%-iger Kochsalzlösung bei Gegenwart von Toluol zweimal extrahiert und zentrifugiert. 100 ccm des klaren Saftes fällt man mit 100 ccm gesättigter Uranylacetatlösung, neutralisiert mit einer gesättigten Lösung von Soda und Natriumphosphat und setzt noch so viel Natriumphosphat zu, bis keine Fällung mehr erfolgt. Der sofort abfiltrierte Niederschlag bleibt 20 Stunden unter 100 ccm 0,9%iger Kochsalzlösung stehen. Dann wird vom Ungelösten abgetrennt und die schwach alkalische Flüssigkeit mit $^1/_{20}$-normal-Schwefelsäure genau neutralisiert.

Die Lösung gibt nur noch spurenweise Eiweißreaktionen, ihre Wirkung aber, gemessen durch Verseifung von Salicylsäureamylester, gleicht noch durchaus der des ursprünglichen Lebersaftes. Durch mehrtägige Dialyse gegen fließendes Wasser geht die Wirksamkeit verloren; sie kehrt vollkommen zurück, wenn man das eingedampfte Dialysat oder gekochten, an sich unwirksamen Leberpreßsaft hinzufügt. Durch Dialyse gelingt also eine Trennung der Leberlipase in eigentliches Enzym und Koenzym; das letztere besteht aus von Lecithin befreiten Gallensalzen[3]).

2. *Pflanzliche Lipase.* Im Pflanzenreiche finden wir Lipasen ganz besonders in manchen ölreichen Samen, z. B. in Rizinussamen. Diese Lipasen sind ebenfalls durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und wirken nur in ziemlich stark saurer Lösung. Die Bereitung einer an Enzym reichen Emulsion hat E. Hoyer[4]) beschrieben:

Geschälter oder ungeschälter Ricinussamen wird in einer Exzelsiormühle mit Wasser fein vermahlen. Die gebildete Samenmilch geht durch eine Überlaufzentrifuge von hoher Tourenzahl, wobei alle lipolytisch unwirksamen Bestandteile des Ricinussamens zurückgehalten werden. Die davon abgetrennte Emulsion enthält neben Ricinusöl und unlöslichen Eiweißstoffen auch das Enzym; sie bleibt 24 Stunden der Gärung bei 24° überlassen. Dabei wird die für die Wirksamkeit der Lipase erforderliche Säure (größtenteils Milchsäure) gebildet und die enzymhaltige Emulsion setzt sich als dicke Sahne an der Oberfläche ab und kann leicht abgehoben werden. Sie besteht aus etwa 38% Ricinusölsäure, 4% Eiweißkörpern bzw. festen Bestandteilen und 58% Wasser und besitzt im hohen Maße die Fähigkeit, Fett in Fettsäure und Glycerin zu spalten. Zusätze von 0,2 Manganosulfat pro 100 g Öl erhöhen die Wirksamkeit erheblich.

---

[1]) T. Takeuchi, Ch. Z. *1911*, 408. [2]) R. Magnus, H. *42*, 149 (1904).
[3]) A. S. Loevenhart, Journal of Biological Chem. *2*, 391 (1907).
[4]) Hoyer, H. *50*, 430 (1906/07). — Vgl. auch W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg, B. *35*, 3988 (1902).

Zur Ausführung der enzymatischen Fettspaltung verrührt man 100 g Öl mit obiger Emulsion (5—10 g) und 0,2 g Manganosulfat und überläßt das Ganze sich selbst. Der Verlauf der Spaltung wird durch Titration verfolgt.

III. Die Enzyme des Kohlenhydratauf- und -abbaus.

Von den Enzymen dieser Gruppe sind einige von besonderem Interesse deshalb, weil seit alters her ein wichtiger Zweig der chemischen Technik, die Gärungsindustrie, auf ihrer Anwendung beruht. Man bedient sich im technischen Betriebe der Enzyme allerdings nicht in isoliertem oder auch nur gereinigtem Zustande, sondern benutzt entweder die Rohlösungen, welche man durch Einweichen und Extraktion des enzymhaltigen Materials mit Wasser erhält (Verzuckerung der Stärke durch Malzdiastase) oder verwendet direkt die lebenden Organismen, welche das Enzym erzeugen (Überführung der Maltose in Glucose und Vergärung der letzteren zu Alkohol und Kohlendioxyd durch die Maltase und Zymase der Hefe).

a) Hydrolysierende Enzyme.

1. *Diastase. α) Pflanzliche Diastase.* Das neben der Cellulose wichtigste und verbreitetste Kohlenhydrat der höheren Pflanzen ist die Stärke. Die Umwandlung dieses unlöslichen Reservestoffes in diffundierbare, leicht lösliche Zuckerarten, insbesondere Maltose, wird durch die *Diastase* (neuerdings wohl auch *Amylase* genannt) bewirkt. Das Enzym findet sich daher in den meisten höheren Pflanzen. Zu seiner Darstellung geht man am zweckmäßigsten von gekeimter Gerste, dem Malz, aus[1]):

Ein Teil fein geschrotetes Gerstengrünmalz (d. h. gekeimte, an der Luft getrocknete Gerste) wird mit 2—4 Teilen 20%igem Alkohol 24 Stunden digeriert, abgesaugt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Der rasch abfiltrierte, gelblichweiße Niederschlag wird erst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther sorgfältigst ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch wiederholtes Umfällen und Dialyse lassen sich noch etwas reinere und wirksamere Präparate gewinnen.

Die reinste von Lintner dargestellte Diastase hatte einen Gehalt von etwa 10% Stickstoff. Ihr war indessen noch ein Kohlenhydrat, und zwar ein Araban[2]) beigemengt, welches man entweder durch Quecksilberjodidjodkalium und Salzsäure ausfällen oder nach Th. B. Osborne und G. F. Campbell[3]) dadurch abtrennen kann, daß man die Lösung mit Ammonsulfat sättigt und die Fällung mit kaltem Wasser auszieht; dabei geht nur die Diastase in Lösung, während das Kohlenhydrat ungelöst bleibt. Ein sehr viel reineres Produkt wird nach H. C. Sherman und M. D. Schlesinger[4]) auf folgendem Wege gewonnen:

Malzauszug wird im Vakuum bei niederer Temperatur auf eine Dichte von 1,3—1,4 eingedampft. 1 l des konzentrierten Auszugs wird in 20 Kollodiumsäcke von je 500 ccm Inhalt verteilt und in einem eisgekühlten, 30 l fassenden Gefäß 24 Stunden

[1]) C. J. Lintner, J. pr. *34*, 386 (1886).
[2]) A. Wróblewsky, B. *30*, 2289 (1897); *31*, 1130 (1898); H. *24*, 173 (1897).
[3]) Osborne und Campbell, Am. Soc. *18*, 536 (1896); B. *31*, 254 (1898).
[4]) H. C. Sherman und M. D. Schlesinger, Am. Soc. 37, 645 (1915).

lang bei 5—10° gegen fließendes Wasser (800 ccm in der Minute) dialysiert. Die aufs dreifache Volumen angewachsene klare Lösung wird durch Zentrifugieren von dem unwirksamen Niederschlag abgetrennt und mit 45 g Ammoniumsulfat auf je 100 ccm Flüssigkeit unter Eiskühlung versetzt. Den abgeschiedenen Niederschlag zentrifugiert man ab, löst ihn in 50—60 ccm Wasser und dialysiert nochmals wie oben 24 Stunden lang in 4 Kollodiumsäcken. Die dialysierte Lösung wird mit dem gleichen Volumen kaltem absoluten Alkohol gefällt und zentrifugiert. Gibt man nun soviel Alkohol zu, daß die Flüssigkeit 65%ig wird, so scheidet sich die Diastase in Flocken aus, welche abzentrifugiert und im Dunkeln bei tiefer Temperatur (unter 15°) über Schwefelsäure getrocknet werden.

Dieses Präparat verzuckert Stärke außerordentlich stark, enthält etwa 15% Stickstoff und gibt die üblichen Eiweißreaktionen.

Auf ganz anderem Wege haben S. Fränkel und M. Hamburg[1]) und neuerdings E. Pribram[2]) die Diastase von den beigemengten Verunreinigungen zu befreien gesucht:

5 kg Malzschrot werden mit 20 l Wasser eingemaischt, die Maische möglichst schnell über den Trebern geläutert, in Kolben gefüllt, 500 g reine Ansatzhefe und ebensoviel Kreide zugesetzt und vergoren. Nach beendeter Gärung wird das Filtrat im Vakuum bis zur Krystallisation des milchsauren Kalkes eingedampft. Der Sirup sowohl wie die scharf abgepreßte Krystallmasse ist reich an Diastase. Der Sirup wird tagelang dialysiert, im Vakuum eingeengt und filtriert. Bei weiterem Eindampfen im Vakuum und schließlichem Trocknen über Schwefelsäure hinterbleibt ein braunes, etwa 8% Stickstoff enthaltendes Pulver.

Zur Bestimmung der diastatischen Kraft dient die von Lintner[3]) angegebene Methode:

Man bereitet sich zunächst eine lösliche Stärke von bestimmter Qualität: Kartoffelstärke wird, mit 7,5%iger Salzsäure eben bedeckt, 7 Tage stehen gelassen, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die so vorbehandelte Stärke löst sich in heißem Wasser leicht und klar auf. — 0,02 bis 0,5 g Diastase (die Menge ist abhängig von der ungefähren Stärke des Präparates, welche durch einen Vorversuch ermittelt werden muß) werden in 50 ccm Wasser gelöst und davon 0,1, 0,2 usw. bis 1,0 ccm in je ein Reagensrohr, welches 0,2 g Stärke in 10 ccm Wasser enthält, gegeben. Man schüttelt gut um und läßt die Diastase bei Zimmertemperatur eine Stunde wirken, versetzt dann mit 5 ccm Fehlingscher Lösung, mischt und stellt die Röhrchen 10 Minuten lang in kochendes Wasser. Das Röhrchen, in welchem eben alles Kupferoxyd reduziert ist, läßt sich leicht ermitteln. Zur genaueren Bestimmung wiederholt man den Versuch innerhalb der durch das erste Resultat gegebenen engeren Grenzen unter Verwendung solcher Mengen von Diastaselösungen, daß sich die einzelnen Proben nur um 0,02 ccm unterscheiden. Um den Gehalt der verschiedenen Präparate in vergleichbaren Zahlen bequem ausdrücken zu können, ist die Wirksamkeit gleich 100 gesetzt, wenn 0,3 ccm einer Lösung von 0,1 g in 250 ccm Wasser in 10 ccm einer 2%igen Stärkelösung unter obigen Bedingungen so viel Zucker bilden, daß 5 ccm Fehlingscher Lösung gerade reduziert werden.

Kommt es nicht darauf an, die diastatische Kraft eines Präparates zu bestimmen, sondern nur darauf, Stärke möglichst rasch und vollständig in gärbaren Zucker zu verwandeln, eine Aufgabe, die in der Brauerei- und Brennereitechnik täglich im größten Maßstabe gelöst wird, so arbeitet man besser bei erhöhter Temperatur:

Verzuckerung von Malzstärke[4]). 50 g Malzmehl oder -schrot werden in 200 ccm Wasser bei 45° eingemaischt und unter Umrühren genau eine halbe Stunde bei dieser

[1]) Fränkel und Hamburg, Btr. *8*, 389 (1906).

[2]) E. Pribram, Bi. Z. *44*, 293 (1912).

[3]) Lintner, a. a. O., S. 382. Das Verfahren ist später von Chr. Wirth und C. J. Lintner, Ztschr. f. ges. Brauwesen, *31*, 421 (1908), etwas modifiziert worden.

[4]) W. Windisch, Das chemische Laboratorium des Brauers, *(1898)*, 170.

Temperatur erhalten. In den folgenden 25 Minuten läßt man allmählich und gleichmäßig das Thermometer auf 70° steigen und beendet die Verzuckerung durch einstündiges Verweilen bei 70°.

Darstellung von Maltose aus Stärke[1]. 2 kg Stärke werden mit 9 l kaltem Wasser angerieben und im Wasserbade verkleistert. Nachdem die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, gibt man den aus 120—140 g Luftmalz und 400 ccm Wasser bei 40° bereiteten wäßrigen Malzauszug hinzu, erhält 1 Stunde bei 60—65° und erhitzt dann zum Kochen. Nach dem Verdampfen der heiß filtrierten Flüssigkeit in flachen Schalen hinterbleibt ein Sirup, der wiederholt mit 90%igem Alkohol ausgekocht wird. Die Auszüge werden nach längerem Stehen[2]) zum dicken Sirup verdampft und in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge krystallisierter Maltose eingerührt. Der Sirup erstarrt in 3—5 Tagen zu einem steifen Brei, welcher abgesaugt und mit wenig Methylalkohol gewaschen wird. Je 100 g der so gewonnenen Maltose werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, mit 260 ccm 30%igem Alkohol aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten krystallisiert farblose Maltose.

b) Tierische Diastase. Außer in den Pflanzen kommt Diastase auch in tierischen Organen vielfach vor, so im Speichel, in der Leber, im Pankreas und im Darm der Wirbeltiere. Eingehend untersucht ist von diesen Diastasen namentlich die des Speichels, das *Ptyalin*, welches bereits vor vielen Jahren J. Cohnheim[3]) nach dem Brückeschen Verfahren (vgl. S. 828), Ausfällen mit einem Calciumphosphatniederschlag, Herauswaschen des Enzyms aus dem Niederschlag mit Wasser und nochmaliges Niederreißen mit Cholesterin, in sehr wirksamer Form gewonnen hat. Neuerdings haben H. C. Sherman und M. D. Schlesinger[4]) *Pankreasamylase* ausführlich studiert und in besonders reinem Zustande gewonnen:

20 g Pankreatinpulver werden 5—10 Minuten lang mit 200 ccm 50%igem Alkohol angerührt, unter Vermeidung von Erwärmung abfiltriert (1—2 Stunden) und das Filtrat in die 7fache Menge eines Gemischs von 1 Teil Alkohol mit 4 Teilen Äther eingegossen. Der sich abscheidende ölige Niederschlag wird abdekantiert und in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst. Gießt man diese Lösung in die 5fache Menge Alkohol, so fällt ein flockiger Niederschlag aus. Man läßt absitzen, filtriert, löst die Fällung in 200—250 ccm 50%igem Alkohol unter Zugabe von 5 g Maltose und dialysiert in einem Kollodiumsack gegen 2 l 50%igen Alkohol unter 2maliger Erneuerung des letzteren 2 Tage lang. Dann wird filtriert und die klare Flüssigkeit in das gleiche Volumen Alkohol-Äther (1:1) eingegossen.

Die *Pankreasamylase* ist der *Malzamylase* an Wirksamkeit beträchtlich überlegen, sonst aber sehr ähnlich; sie unterscheidet sich von ihr hauptsächlich dadurch, daß letztere am besten in schwach saurer, erstere in schwach alkalischer Lösung wirkt.

2. Malzauszug enthält neben der Diastase auch ein Stärke koagulierendes Enzym, die *Amylokoagulase*[5]), deren Wirksamkeit man unter geeigneten Bedingungen zur Darstellung bringen kann. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß die Amylokoagulase am besten wirkt, wenn die Reaktion der Lösung gegen Phenolphtalein neutral ist; dagegen ist Neutralität gegen Methylorange Vorbedingung für energische Verzuckerung, also den entgegengesetzten Vorgang[6]).

[1]) F. Soxleth, J. pr. [2] *21*, 276 (1880). [2]) A. Herzfeld, B. *12*, 2120 (1879).
[3]) Cohnheim, Virchows Archiv *28*, 241 (1863).
[4]) Sherman und Schlesinger, Am. Soc. *34*, 1104 (1912).
[5]) A. Fernbach und J. Wolff, Ann. de l'Institut Pasteur, *18*, 165 (1904); C. r. *139*, 1217 (1904); *140*, 95 (1905).
[6]) Vgl. A. Fernbach, Jahrbuch der Versuchs- und Lehrsantalt für Brauerei in Berlin, *1908*, 648.

3. Die bei der Hydrolyse der Stärke durch die Diastase gebildete Maltose ist noch nicht direkt vergärbar, sie muß vielmehr erst durch ein anderes Enzym, die *Maltase*, in Glucose gespalten werden. Letzteres Enzym ist in der Bierhefe enthalten, geht indessen aus gesunder frischer Hefe nicht in das umgebende Wasser über. Zu ihrer Isolierung verfährt man folgendermaßen [1]):

Frische, gut ausgewaschene und abgepreßte Brauereiunterhefe wird im Vakuum über Schwefelsäure in dünner Schicht ausgebreitet, 2 Tage lang getrocknet, nochmals fein gepulvert und nunmehr zuerst einige Zeit bei 40°, schließlich nach langsamer Steigerung der Temperatur eine Viertelstunde bei 100° getrocknet. Das im Exsikkator erkaltete staubfeine gelbliche Pulver extrahiert man mit dem zehnfachen Gewicht 0,1%iger Natronlauge 3 Tage lang bei Zimmertemperatur bei Gegenwart von Toluol und filtriert schließlich die Lösung durch eine Chamberlandkerze in eine sterile Flasche.

Löst man in dieser die Maltase enthaltenden Flüssigkeit Maltose auf, so wird sie in zwei Moleküle Traubenzucker gespalten. Die Menge des letzteren bestimmt man durch Überführung in das Osazon; die Trennung von gleichzeitig gebildetem Maltosazon gelingt, indem man den Niederschlag mit dem 100fachen Gewicht Wasser auskocht, welches nur das Maltosazon löst [2]). Da Traubenzucker alkalische Kupferlösungen sehr viel stärker reduziert als Maltose, so kann auch das Verhalten gegen Fehlingsche Lösung als Grundlage der quantitativen Bestimmung der Maltasewirkung dienen.

Umgekehrt vermag der wie oben bereitete Hefenauszug auch Glucose zu komplizierteren Kohlenhydraten, Isomaltose und Dextrinen aufzubauen, und zwar um so mehr, je mehr Glucose man der Enzymlösung zusetzt [3]).

4. Ferner sind in solchen Extrakten stets noch eine ganze Reihe andrer Kohlenhydrate spaltender Enzyme vorhanden, von welchen die *Invertase* ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt, weil sie mit zu den am genausten studierten Enzymen gehört.

Da auch die Invertase durch die Zellwand lebenskräftiger Hefe nicht hindurch diffundiert, so erhält man bei der Digestion frischer Hefe mit Wasser nur sehr wenig wirksame Auszüge. Man muß vielmehr vor der Extraktion des Enzyms die Hefe schwächen oder töten.

Darstellung von Rohinvertase. Gewöhnliche Preßhefe wird einige Wochen bis Monate in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Hefe verflüssigt sich dabei. Das Unlösliche wird abfiltriert und die klare Flüssigkeit mit 70%igem Alkohol versetzt, bis nichts mehr ausfällt, und der Niederschlag mit 45%igem Alkohol gewaschen [4]). Oder man reibt 5 kg Hefe mit 5 l Alkohol an, läßt 1 Tag stehen, filtriert die Hefe ab und digeriert sie einige Tage bei 2—5° mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser. Die abfiltrierten Auszüge werden mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt wird, nochmals durch ein Pukalfilter gesaugt, stark im Vakuum bei 40° eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt [5]).

Das so gewonnene Präparat stellt nach dem Trocknen im Vakuum ein gelbliches staubtrocknes Pulver dar, welches noch viel Asche, ferner Kohlenhydrate enthält und Eiweißreaktionen gibt. A. Wróblewsky [6]) erhielt ein kohlenhydratfreies Enzym durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat und nach-

---

[1]) E. Fischer, H. *26*, 74 (1898); A. Croft-Hill, Soc. *73*, 635 (1898).
[2]) E. Fischer, B. *28*, 1437 (1895).
[3]) A. Croft-Hill, Soc. *73*, 649 (1898); *83*, 578 (1903). — Emmerling, B. *34*, 600 (1901). [4]) C. O'Sullivan und F. W. Tompson, Soc. *57*, 869 (1890).
[5]) W. A. Osborne, H. *28*, 408 (1899); B. Hafner, H. *42*, 3 (1904).
[6]) Wróblewski, B. *31*, 1134 (1898).

folgende Dialyse; die beigemengten anorganischen Salze lassen sich zum großen Teil durch wochenlang anhaltende Dialyse entfernen[1]), wobei allerdings auch viel Enzym verloren geht. Das weitaus wirksamste Invertasepräparat ist von H. Euler und S. Kullberg[2]) erhalten worden:

Reinigung von Invertase: 500 ccm Autolysesaft (gewonnen durch 12tägige Autolyse von 2 kg gepreßter Brauereihefe) werden mit einer konzentrierten Lösung von 70 g Bleiacetat gefällt. Vor dem Abfiltrieren wird die ganze Masse mit Kaolin verrieben und dann abgesaugt. Die Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Schwefelblei nach Zusatz von Kaolin abfiltriert. Das Filtrat verreibt man mit wenig Tierkohle, danach mit der dreifachen Menge Kaolin und dialysiert in einem Kollodiumsack. Zum Schluß wird die Invertase mit Alkohol gefällt, man erhält 7—8 g eines rein weißen Pulvers.

Auch durch Ausfällung eines großen Teils der beigemischten Eiweißstoffe durch vorsichtigen Zusatz von Schwefel- und Oxalsäure[3]) kann eine wesentliche Reinigung der Invertase erzielt werden.

Die Bestimmung der Wirksamkeit von Invertasepräparaten gestaltet sich sehr einfach, indem man eine abgemessene Menge bei 25° im Polarimeterrohr auf eine Rohrzuckerlösung einwirken läßt und den Drehungsrückgang innerhalb einer bestimmten Zeit abliest. Doch muß man, wenn man aus der Drehung auf die gebildete Menge Invertzucker schließen will, dabei beachten, daß vor der Ablesung behufs Ausschaltung der Multirotation die Flüssigkeit mit Soda schwach alkalisch gemacht werden muß[4]).

Die Invertase der *Monilia candida* läßt sich aus den unverletzten Zellen überhaupt nicht mit Wasser extrahieren. Man kann in diesem Falle das Enzym nachweisen, indem man die Zellen durch Zerreiben mit Glaspulver zerreißt[5]), oder besser, indem man in der später (S. 840) beschriebenen Weise einen Preßsaft der Zellinhaltsstoffe darstellt[6]).

5. Mit den Disaccharide hydrolysierenden Enzymen stehen im nächsten Zusammenhang die Glucoside spaltenden Enzyme. Von diesen ist am eingehendsten untersucht das *Emulsin*, welches das Amygdalin in zwei Moleküle Traubenzucker und je ein Molekül Benzaldehyd und Blausäure zerlegt. Man gewinnt es am besten nach den Angaben von Herissey[7]):

Darstellung des Emulsins: 100 g süße Mandeln werden 1 Minute lang in kochendes Wasser getaucht, sorgfältig geschält und in einem Mörser möglichst fein zerstoßen. Das erhaltene Produkt wird mit 200 ccm eines Gemischs aus gleichen Teilen destilliertem und mit Chloroform gesättigtem Wasser angerieben und 24 Stunden stehen gelassen. Dann preßt man ab und erhält 150—160 ccm Flüssigkeit, aus welcher man durch Zusatz von 10 Tropfen Eisessig koagulierbare Eiweißstoffe ausfällt. Das klare Filtrat davon (120—130 ccm) wird in 500 ccm Alkohol eingegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man hornartige, durchscheinende Blättchen, welche beim Zerreiben ein fast weißes Pulver liefern.

Die Substanz enthält noch Eiweißstoffe sowie Kohlenhydrate; eine weitere Reinigung ist bisher nicht gelungen. Interessant ist, daß auch dieses Präparat den der Spaltung entgegengesetzten Vorgang wenigstens bis zu

[1]) Osborne, a. a. O., S. 416; Hafner, a. a. O., S. 7.
[2]) H. Euler und S. Kullberg, H. *73*, 335 (1911).
[3]) J. Meisenheimer, St. Gambarjan und L. Semper, Bi. Z. *54*, 108 (1913).
[4]) O'Sullivan und Tompson, a. a. O. S. 866. — C. S. Hudson, Am. Soc. *30*, 1564 (1908). [5]) E. Fischer und P. Lindner, B. *28*, 3037 (1895).
[6]) E. Buchner und J. Meisenheimer, H. *40*, 167 (1903).
[7]) Em. Bourquelot, Ar. *245*, 173 (1907).

einem gewissen Grade zu katalysieren vermag; es findet nämlich unter seiner Einwirkung eine Vereinigung von Benzaldehyd mit Blausäure statt, und zwar entsteht nur die rechtsdrehende Form[1]). Es liegt hier eines der besten Beispiele asymmetrischer Synthese vor.

Synthese des d-Benzaldehydcyanhydrins. 5 g Emulsin werden mit 20 ccm Wasser angerieben, 0,675 g Blausäure hinzugesetzt, nach einer Stunde 20 g Benzaldehyd unter ständigem Schütteln binnen 1½ Stunden dazugetröpfelt und noch 1 Stunde bei 20° geschüttelt. Das gebildete Nitril wird mit Chloroform ausgeschüttelt; die daraus durch Verseifung gewonnene l-Mandelsäure ist nahezu optisch rein.

Die Mandelenzyme sind weiterhin befähigt, β-Glucoside und β-Galaktoside zu spalten, sowie auch umgekehrt aus Hexose und Alkohol zu synthetisieren. Das Verfahren eignet sich als Darstellungsmethode für viele Glucoside[2]):

Synthese des β-Methylgalactosids: 2 g Mandelemulsin läßt man 20 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur auf 950 ccm einer 1%igen Lösung von Galaktose in 85%igem Methylalkohol einwirken, filtriert dann ab und verdampft im Vakuum zur Trockne. Um unveränderte Galaktose zu entfernen, versetzt man mit Traubenzucker und Bierhefe, läßt einige Zeit gären, filtriert und dampft wiederum zur Trockne. Das hinterbleibende β-Methylgalaktosid wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

b) Gärungsenzyme[3]).

1. *Zymase.* Die Hefenzymase, das Enzym der alkoholischen Gärung, gehört zu den am eingehendsten untersuchten Enzymen. Sie ist wahrscheinlich in pflanzlichen und tierischen Organismen allgemein verbreitet, findet sich aber besonders reichlich in der Hefe. Das beste Ausgangsmaterial stellt frische Brauereiunterhefe dar. Die Zymase diffundiert unter keinen Umständen durch die Zellwand frischer, lebenskräftiger Hefe; um das Enzym aus der Zelle zu isolieren, ist es daher erforderlich, die Zellmembran durch Zerreiben mit Sand und Kieselgur zu zerreißen und dann den Zellsaft auszupressen oder die Zellen durch vorangehende Trocknung zu verändern (Lebedew). Eine andere Methode zur Trennung der Enzymwirkung von dem Lebensprozeß der Hefe besteht darin, daß man die Zellen durch Eintragen in Alkoholäthermischung oder Aceton plötzlich abtötet, ohne das Enzym zu vernichten.

Darstellung von Hefepreßsaft[4]). 1 kg gut gewaschene, unter einem Druck von etwa 20—30 kg pro Quadratzentimeter in der hydraulischen Presse abgepreßte Hefe wird mit 1 kg Quarzsand und 300 g Kieselgur gut durchgemischt und in 4—6 Portionen in einer großen Reibschale mit schwerem Pistill so lange zerrieben, bis die anfangs ganz pulverige Masse vollkommen weich und knetbar geworden ist. Der gewonnene Teig wird in ein sehr starkes, nicht appretiertes Segeltuch eingeschlagen, in einen dickwandigen, vielfach durchlochten Stahlcylinder eingesetzt und unter die hydraulische Presse gebracht. Bei langsamem Anziehen der Schraube beginnt ein fast klarer, gelblicher Saft abzufließen, welcher direkt auf ein Papierfilter tropft und in einem mit Eis gekühlten Gefäß aufgefangen wird. Man steigert im Verlauf von etwa zwei Stunden den Druck allmählich so, daß er schließlich etwa 90 kg pro Quadratzentimeter beträgt, und beläßt

---

[1]) L. Rosenthaler, Bi. Z. *14*, 251 (1908).

[2]) Em. Bourquelot und M. Bridel, C. r. *156*, 1104 (1913).

[3]) Die wichtigsten Arbeiten über Gärungsenzyme sind in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft vom Jahre 1897 ab erschienen. Die Untersuchungen bis zum Jahre 1902 sind zusammengefaßt in E. und H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung *(1903)*. — Über neuere Literatur vgl. H. Euler und P. Lindner, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung, Leipzig, 1915.

[4]) E. und H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, S. 58.

dann noch etwa eine Stunde bei diesem Druck, wobei die Presse ständig nachgezogen werden muß. Man erhält etwa 400 ccm Saft; durch nochmaliges Zerreiben des Preßkuchens und wiederholtes Pressen lassen sich weitere 100 ccm gewinnen.

Ein andres Verfahren, welches den Vorteil hat, daß es nicht die Verwendung einer hydraulischen Presse erfordert, ist von A. von Lebedew[1]) angegeben worden:

Darstellung von Mazerationssaft: Gewaschene und abgepreßte Brauereihefe wird durch ein 5 mm-Sieb hindurchgesiebt, in dünner, 1—1,5 cm hoher Schicht auf Filtrierpapier ausgebreitet und bei 25—30° im Trockenschrank 2 Tage lang getrocknet. 50 g dieser getrockneten Hefe (sie kann auch von der Firma Schroder in München, Landwehrstraße 45, käuflich bezogen werden) werden mit 150 ccm Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angerieben und bleiben dann 2 Stunden lang bei 35° oder 6 Stunden bei 25° stehen. Die Masse läßt sich jetzt durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtrieren; innerhalb 12 Stunden bekommt man 70—80 ccm klares Filtrat.

Der Hefepreßsaft stellt eine etwas dickflüssige, opaleszierende Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe dar, welche auf Zusatz von Zucker bei Zimmertemperatur alsbald in lebhafte Gärung gerät.

Darstellung von Dauerhefe[2]). 500 g gut abgepreßte Brauereiunterhefe werden, grob zerkleinert, auf ein Haarsieb gebracht und das Ganze in eine Schale mit 3 l Aceton eingetaucht. Durch Heben und Senken des Siebes und Reiben mit einer Bürste schwemmt man die Hefe in 3—4 Minuten durch die Maschen hindurch und läßt sie dann noch 10 Minuten im Aceton liegen. Die Hefe setzt sich gut am Boden ab; man dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab und filtriert den Bodensatz an der Saugpumpe. Der Filterrückstand wird aufs neue in 1 l Aceton gegeben, ordentlich durchgemischt, wieder abgesaugt und endlich mit 250 ccm Äther gut ausgewaschen. Die Hefe wird dann zunächst an der Luft getrocknet, nochmals fein zerrieben und zum Schluß 24 Stunden bei 45° im Trockenschrank gehalten. Das Präparat, ein staubtrockenes Pulver, vergärt energisch Zuckerlösungen und ist lange Zeit haltbar.

Zur Ermittlung der Gärkraft[3]) verfährt man in der Weise, daß man in einem kleinen Erlenmeyerkolben (100 ccm) mit eingeschliffenem Glasstopfen, der ein Meißlsches Ventil trägt, 20 ccm Preßsaft (2 g Dauerhefe) mit 8 g Rohrzucker (bzw. 10 g Wasser und 4 g Rohrzucker) bei Gegenwart von 1% Toluol zusammengibt und den Gewichtsverlust nach einem, zwei, drei und vier Tagen bei 22° bestimmt. Die Abnahme soll 1—2 g Kohlendioxyd betragen.

Alle Versuche, die in dem Preßsafte enthaltene Zymase in reinerer Form zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben. Es macht zwar keine Schwierigkeiten, aus dem Saft das wirksame Enzym mit Alkohol oder Aceton analog dem oben für Dauerhefe angegebenen Verfahren, also z. B. durch Einfließenlassen des Hefepreßsaftes in die 10fache Menge Aceton ohne Einbuße an Wirkung niederzuschlagen[4]), allein die Fällung enthält auch so gut wie alle Verunreinigungen, d. h. Eiweißkörper, Kohlenhydrate und Aschenbestandteile des ursprünglichen Saftes, so daß also auf diesem Wege kein Fortschritt erzielt wird. Zur Gewinnung gärkräftiger Präparate ist übrigens ein sehr großer Alkohol- bzw. Acetonüberschuß erforderlich; wahrscheinlich rührt das daher, daß bei zu geringer Menge des Fällungsmittels stark wasserhaltige Niederschläge entstehen, welche sich, vielleicht durch gegenseitige Einwirkung

[1]) A. von Lebedew, H. *73*, 447 (1911).

[2]) R. Albert, E. Buchner und R. Rapp, B. *35*, 2376 (1902). — E. und H. Buchner und M. Hahn a. a. O., S. 265.

[3]) E. und H. Buchner und M. Hahn a. a. O., S. 80.

[4]) E. und H. Buchner und M. Hahn, a. a. O., S. 237.

ihrer verschiedenen Enzyme, noch rasch weiter verändern[1]). Auch eine Trennung der Zymase in die Einzelenzyme, aus welchen sie wahrscheinlich besteht, ist noch nicht gelungen. Dagegen läßt sich der die Gärung bewirkende Stoff in anderem Sinne in zwei Bestandteile zerlegen, nämlich in eigentliches Enzym und Koenzym. Die Trennung gelingt mit gleich gutem Erfolge nach zwei verschiedenen Methoden. Nach A. Harden und W. J. Young[2]) preßt man den Hefesaft mit einem Druck von 50 Atmosphären durch eine mit einer 10%igen Gelatinelösung imprägnierte Chamberlandkerze (Martinsches Gelatinefilter); dabei bleibt auf dem Filter, natürlich nicht in reinem Zustande, die eigentliche Zymase zurück, das Koenzym geht in das Filtrat. Nach E. Buchner und W. Antoni[3]) erreicht man dasselbe durch 24stündige Dialyse des Preßsaftes in Pergamentschläuchen gegen Wasser unter Eiskühlung, wobei man die Dialyse durch Rühren beschleunigt. Das Enzym bleibt im Dialysator, das Koenzym geht in das äußere Wasser über und kann daraus durch Eindampfen im Vakuum erhalten werden. Das Koenzym ist kochbeständig; es kann daher auch durch kurzes Aufkochen des Saftes oder noch einfacher durch Erhitzen von Hefe mit Wasser und nachfolgende Filtration gewonnen werden; bei diesem Verfahren wird natürlich das Enzym zerstört. Wahrscheinlich besteht das Koenzym aus einer phosphorsäurehaltigen Substanz.

Enzym und Koenzym sind nach der Trennung voneinander jedes für sich ganz unwirksam gegenüber Traubenzucker usw., vergären aber, wieder miteinander im richtigen Verhältnis vereinigt, zugesetzten Zucker ebenso energisch wie der ursprüngliche Saft.

Präparativ, d. h. also für Vergärungsversuche von Zucker im Laboratorium oder in der Technik, bietet keines der vorstehend erwähnten Zymasepräparate Vorteile. Will man eine möglichst vollständige und schnelle Umwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd erreichen, so ist es am einfachsten, eine etwa 10—20%ige Lösung der betreffenden Zuckerart, ev. nach vorangehender Sterilisation, mit einer Reinhefe (¼ bis ½ Gewichtsteile vom verwendeten Zucker) zu versetzen und bei etwa 25° bis zum Verschwinden der Zuckerreaktionen (1—2 Tage) vergären zu lassen.

2. Außer der Hefenzymase ist bisher nur noch ein einziges Gärungsenzym isoliert worden, nämlich die ihrer Wirkung nach der Zymase sehr nahestehende *Lactacidase* der Milchsäurebakterien[4]). Da die letzteren nicht wie Hefe in der zur Enzymbereitung erforderlichen Menge im Handel ohne weiteres zu haben sind, muß man sich die Bakterien erst heranzüchten:

Durch Verzuckern eines Gemenges von gleichen Teilen Roggen- und Gerstenmalz bereitet man sich nach der Seite 836 gegebenen Vorschrift eine hoch konzentrierte, etwa 20% Maltose enthaltende Malzroggenmaische, entfernt durch Filtration mittelst grober Tücher so gut als möglich die Treber und impft die ziemlich klare Maische nach dreimaliger Sterilisation im Dampfstrome unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln der Reinzucht mit kräftigen Kulturen des Bacillus Delbrücki. Als Zuchtgefäße eignen sich sehr gut etwa zu fünf Sechstel gefüllte, mit Watte verschlossene Fünfliterkolben; die günstigste Temperatur ist 40 bis 45°. Nach zehn Tagen hebert man die über der herangewachsenen Bakterienernte überstehende, nur wenig trübe Flüssigkeit ab und

---

[1]) E. Buchner und F. Duchaček, Bi. Z. *15*, 225 (1909).
[2]) Harden und Young, Pr. R. S. *77*, 408 (1906).
[3]) Buchner und Antoni, H. *46*, 136 (1905).
[4]) E. Buchner und J. Meisenheimer, B. *36*, 635 (1903); A. *349*, 125 (1906).

zentrifugiert den Bodensatz in einer großen Zentrifuge mit 3000 Touren pro Minute, je 20 Minuten lang. Die Bakterien setzen sich fest am Boden der Zentrifugiergefäße ab: man rührt sie noch einmal mit Wasser auf, zentrifugiert nochmals und trocknet die Masse über Nacht auf Ton.

Die auf diese Weise von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreiten Bakterien werden in einer großen Reibschale in das 15—20 fache Gewicht Aceton eingetragen, mit einem Pistill unter dem Aceton 10—15 Minuten lang zu einem feinen Pulver zerrieben, abgesaugt, mit Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g auf 1 l Maische.

Dieses Präparat von Lactacidase ist natürlich außerordentlich unrein; enthält es doch nicht nur die Bakterienleiber, sondern auch noch eine ganze Menge Würzebestandteile, welche durch die saure Reaktion der Flüssigkeit niedergeschlagen werden. Daher ist die Wirkung auch nur eine sehr geringe, aber immerhin so stark, daß sie mit Sicherheit nachzuweisen ist, wenn man etwa 10 g mit 50 g Wasser und 20 g Zucker bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Toluol einige Tage bei 45° stehen läßt. Die dabei entstehende Milchsäure ist inaktiv, während die zur Darstellung des Dauerpräparates angewandten lebenden Bakterien aller Wahrscheinlichkeit nach d-Milchsäure erzeugen.

Will man sich aktive Milchsäure bereiten, so muß man also lebende Bakterien verwenden. Man verfährt genau wie oben für das Züchten der Milchsäurebakterien angegeben, gibt aber den Nährlösungen außerdem Calciumcarbonat im Überschuß zu und impft mit einer Bakterienrasse, welche die gewünschte Art Milchsäure bildet. Nach beendeter Gärung säuert man das Ganze an, schüttelt sehr häufig mit Äther aus und reinigt die entstandene Milchsäure durch Krystallisation des Zinksalzes.

3. Ein eigenartiges Enzym, welches vielleicht zu der Zymase in naher Beziehung steht, die *Carboxylase*, ist von C. Neuberg in der Hefe und im Hefepreßsaft entdeckt worden. Man kann es von der Zymase abtrennen, indem man Macerationssaft eine Viertelstunde lang auf 50° erwärmt und die entstandene Trübung abfiltriert; das Filtrat vergärt Zucker nicht mehr, während die Carboxylasewirkung, wenn auch geschwächt, erhalten geblieben ist[1]). Die Carboxylase spaltet Brenztraubensäure und andere α-Ketonsäuren in Aldehyd und Kohlendioxyd. Zum Nachweis der Carboxylase vermischt man Hefepreßsaft oder Macerationssaft mit dem gleichen Volumen einer 1%igen Brenztraubensäurelösung; die Kohlensäureentwicklung setzt meist fast augenblicklich ein. Um auch den entstandenen Acetaldehyd nachzuweisen, destilliert man ihn über und identificiert ihn als p-Nitrophenylhydrazon.

IV. Oxydasen und Reduktasen.

a) Tierische Oxydasen[2]). Oxydierende Enzyme spielen ohne Zweifel im Stoffwechselprozeß von Tieren und Pflanzen eine große Rolle. Dementsprechend sind oxydierende Enzyme in den verschiedensten tierischen Organen aufgefunden worden. Sie sind häufig sehr empfindlicher Natur und vielfach hat man sich auf ihren Nachweis mit Hülfe einiger qualitativer Re-

[1]) C. Neuberg und P. Rosenthal, Bi. Z. *51*, 139 (1913).

[2]) Eine ausführliche Literaturangabe über Oxydasen findet man bei F. Batelli und L. Stern, Ergebnisse der Physiol. *12*, 96 (1912).

aktionen, wie Bläuung von Guajactinktur u. ähnl. beschränkt. In manchen Fällen sind die Oxydasen durch Fällen von Gewebeauszügen mit Alkohol, Ammonsulfat, Uranylacetat usw. als gelbliche Pulver von sehr geringer Reinheit erhalten worden. Sie vermögen recht verschiedenartige Oxydationswirkungen auszuüben, Polyphenole, Tyrosin, Harnsäure, auch primäre Alkohole unter Übertragung des Luftsauerstoffs zu oxydieren. Ihre Wirksamkeit ist meist eine sehr geringe.

b) Pflanzliche Oxydasen. **1.** *Laccase.* Leichter zu isolieren und genauer bekannt sind pflanzliche Oxydasen. An erster Stelle ist hier zu erwähnen die *Laccase* von G. Bertrand[1]). Man gewinnt sie, indem man den Saft des tonkinesischen Lackbaumes mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol fällt, den Niederschlag durch gründliches Auswaschen mit Alkohol, nochmaliges Aufnehmen in Wasser und wiederholtes Ausfällen mit Alkohol reinigt. Diese Laccase besteht im wesentlichen aus Kohlenhydraten und einer manganreichen Asche. Sie wirkt nur in schwach alkalischer Lösung; sie oxydiert unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs den Rindensaft des Lackbaumes zu einem schwarzen Lack, außerdem aber auch mehrwertige Phenole, besonders Hydrochinon, zu Chinonen. Bei diesen Oxydationen spielt der Mangangehalt eine große Rolle, ja verschiedene neuere Autoren[2]) sind sogar geneigt, die ganze Wirkung lediglich auf das Zusammenwirken von Mangansalzen mit einem beliebigen Kolloid (Albumin) bei Gegenwart von Luftsauerstoff und Alkali zurückzuführen. Demnach ist die enzymatische Natur der Laccase zweifelhaft.

2. Von A. Bach und seinen Mitarbeitern sind die oxydierenden Enzyme einer Anzahl von Wurzeln (Meerrettichwurzeln, Rüben usw.) sogenannte *Peroxydasen*, genau untersucht worden. Sie bereiteten ihre Präparate auf folgendem Wege[3]):

30 kg weiße Rüben werden zerkleinert, abgepreßt und der erhaltene Saft — 20 l — mit 2 l Alkohol versetzt. Nach demFiltrieren gibt man 130 l Alkohol zu und trocknet den abgesaugten Niederschlag (52 g) im Vakuum. Von dieser ersten Fällung geht beim Verreiben mit 600 ccm Wasser nur ein geringer Teil (7 g) in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit wird mit 40 g basischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag abgesaugt und das klare Filtrat mit trocknem Natriumcarbonat (etwa 25 g) bis zum Ausbleiben jeder Trübung behandelt. Das alkalische Filtrat davon (600 ccm) wird durch echtes Pergament gegen destilliertes Wasser, das öfter gewechselt werden muß, 13 Tage lang dialysiert, schließlich mit dem 6—7fachen Volumen absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag (weniger als 1 g) nach 24stündigem Stehen abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Die auf diese Weise gereinigte Peroxydase enthält wenig Asche und Stickstoff und gibt eine Anzahl von Eiweißreaktionen. Sie oxydiert aromatische Amine und Phenole, desgleichen Jodwasserstoffsäure nur bei Gegenwart von Hydroperoxyd. Zur quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Peroxydasepräparaten löst man eine abgewogene Menge in etwa 0,5%igem Hydroperoxyd und setzt 1 g Pyrogallol hinzu; das nach längerem Stehen ausgeschiedene Purpurogallin wird abfiltriert und gewogen.

Sehr viel reiner erhält man die Peroxydase nach R. Willstätter und A. Stoll[4]):

[1]) Bertrand, Bl. [3] *11*, 717 (1894).
[2]) A. Trillat, C. r. *138*, 94 u. 274 (1904); O. Dony, B. B. *(1908)*, 105.
[3]) A. Bach und J. Tscherniack, B. *41*, 2345 (1908).
[4]) R. Willstätter und A. Stoll, A. *416*. 28 (1918).

5 kg frische Meerrettichwurzeln werden einige Stunden in Wasser eingelegt, dann in 1 mm dicke Scheiben geschnitten und 4—6 Tage lang im fließenden Wasser der Dialyse unterworfen. Danach saugt man ab und digeriert die Schnitzel 4—6 Stunden in 10 l Wasser, die 40 g kryst. Oxalsäure gelöst enthalten. Nun werden die Schnitzel abgepreßt, bis ihr Gewicht nur noch 3 kg beträgt und aufs feinste zermahlen, der dünne Brei wird in 7 l Wasser eingetragen, abgesaugt, mit 15 l 0,01%iger Oxalsäurelösung gewaschen und sehr scharf abgepreßt (bis auf 1½ kg). Den Preßrückstand verrührt man vorsichtig mit 1 l halbgesättigter Barytlösung, preßt die nur sehr wenig Peroxydase enthaltende Flüssigkeit ab und verrührt jetzt mit 1½ l gesättigter Barytlösung. Dabei geht die Peropydase in Lösung; man vervollständigt den Prozeß durch noch 2 maliges Ausziehen mit je ½ l Barytlösung. Die Auszüge werden sofort mit Kohlensäure neutralisiert, mit $^9/_{10}$ ihres Volumens Alkohol gefällt, über Nacht stehen gelassen und nunmehr durch eine Schicht groben Talk über Koliertuch abgesaugt. Die klare Enzymlösung wird rasch im Vakuum auf 50—70 ccm eingeengt, erneut filtriert und mit der 5fachen Menge absolutem Alkohol vermengt. Die Peroxydase fällt in gelblichen Flocken, welche nach Abgießen der Mutterlauge beim Anreiben mit Alkohol pulvrig werden. Durch Umfällen unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure wird der Reinheitsgrad wesentlich erhöht. Eine weitere Verbesserung wird durch Behandeln mit Quecksilberchlorid erzielt: 7,5 g der Fällung werden in 150 ccm Wasser gelöst und allmählich 20 ccm 0,5%iger Sublimatlösung, sodann 10 ccm 5%iger Chlorcalciumlösung zugegeben. Das Filtrat von dem entstehenden dichten Niederschlag (Quecksilberverbindung eines der Peroxydase beigemischten Glucosids) wird in das 6 fache Volumen Alkohol eingetragen, die Fällung mit Alkohol gut ausgewaschen und durch noch wiederholtes Lösen in Wasser und erneutes Ausfällen mit Alkohol vollständig von der Glucosidquecksilberverbindung befreit.

Das gewonnene Präparat ist ein bräunliches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das 8% Stickstoff, etwas Asche und 30% Pentose neben einem anderen Zucker enthält. Die Wirksamkeit bestimmt man zweckmäßig in äußerst verdünnten Hydroperoxydlösungen bei großem Pyrogallolüberschuß.

3. Die bisher erwähnten Oxydasen vermögen nur leicht oxydierbare Körper anzugreifen. Von ihnen in dieser Hinsicht scharf unterschieden ist die *Oxydase der Essigbakterien*. Diese oxydiert Alkohol zu Essigsäure, vollzieht also einen Oxydationsprozeß, der auf rein chemischem Wege nur durch recht energische Oxydationsmittel zustande gebracht werden kann. Das oxydierende Enzym der Essigbakterien läßt sich, ähnlich wie die Lactacidase der Milchsäurebakterien, nur durch Abtöten der Bakterien mit Aceton nachweisen; eine Darstellung des Enzyms in gelöstem Zustande ist bisher nicht gelungen[1]).

Größere Mengen von Essigbakterien (am besten *Bacterium aceti*, welches man sich jederzeit durch Stehenlassen von Bier an der Luft in einer Glasschale verschaffen kann) züchtet man auf mit 4% Alkohol und 1% Essigsäure versetzter Bierwürze. Als Zuchtgefäße eignen sich möglichst große flache Glasschalen, welche durch Überdecken mit einer Lage Watte gegen das Hereinfallen von Keimen aus der Luft einigermaßen geschützt sind. Die Bakterien bilden binnen 4—5 Tagen nach der Impfung eine ziemlich kräftige Decke auf der Nährlösung. Nach dieser Zeit hebert man die untere klare Flüssigkeitsschicht ab; der Rest wird zentrifugiert und die so von der Hauptmenge Flüssigkeit befreiten brüchigen Bakterienhäute werden nach einmaligem Auswaschen mit Wasser oberflächlich auf Ton getrocknet. Am anderen Tage trägt man die Masse in das 10—20 fache Gewicht Aceton ein, verreibt sie zu einem feinen Pulver, filtriert nach 10 Minuten ab, wäscht mit Äther und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Bakterienpräparat ist ein gelbliches staubtrocknes Pulver, welches verdünnte (4%ige) Lösungen von Äthylalkohol bei Gegenwart antiseptischer

[1]) E. Buchner und J. Meisenheimer, B. *36*, 637 (1903); E. Buchner und R. Gaunt, A. *349*, 140 (1906).

Mittel (Toluol) und Durchleiten eines Luftstromes, allerdings nur in recht geringen Mengen, zu Essigsäure oxydiert. Die Quantität der wegen ihrer Flüchtigkeit leicht zu bestimmenden Essigsäure bildet ein bequemes Maß für den Enzymgehalt der abgetöteten Bakterienmasse.

Manche Essigbakterien, nämlich *Bacterium xylinum*, greifen mehrwertige Alkohole in der Weise an, daß sie zuerst die sekundäre Carbinolgruppe zur Ketogruppe oxydieren; ein hierauf gegründetes Verfahren zur Darstellung von Dioxyaceton ist bereits S. 47 dieses Bandes beschrieben.

4. An die Oxydasen anzuschließen ist ein weit verbreitetes Enzym, welches Hydroperoxyd in Wasser und Sauerstoff spaltet, die *Katalase*. Von den Katalasen, welche sich in fast allen Tier- und Pflanzenteilen finden, ist am besten untersucht die Katalase des Blutes, auch *Hämase*[1]) genannt.

Darstellung der Hämase. Defibriniertes Ochsenblut bleibt mit dem 10fachen Volumen kohlensauren Wassers über Nacht stehen. Dann wird zentrifugiert und filtriert, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt, die Hämoglobin-Alkohollösung abgegossen und der rotbraune Niederschlag noch wiederholt mit 50%-igem Alkohol gewaschen. Die im Vakuum getrocknete Fällung verreibt man zu einem feinen Pulver, rührt sie mit Wasser an und läßt 2—3 Tage in Eis stehen, um das Enzym vollkommen zu extrahieren. Die Lösung wird so oft durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, bis sie ganz klar ist; die schwach gelbliche Flüssigkeit zerlegt zugesetztes Hydroperoxyd kräftig unter Entwicklung von Sauerstoff.

5. Reduzierende Enzyme, *Reduktasen* oder *Hydrogenasen* genannt, scheinen in manchen Pflanzensäften und z. B. auch in Milch vorhanden zu sein. Erfolgreiche Versuche einer Isolierung oder Anreicherung derartiger Enzyme sind nicht bekannt.

---

[1]) G. Senter, Z. ph. C. *44*, 272 (1903).

Zerlegung optisch inaktiver Körper in ihre aktiven Komponenten[1]

bearbeitet von

Dr. **H. Scheibler** in Charlottenburg.

(Mit 1 Abbildung.)

Die Darstellung optisch aktiver Körper auf direktem Wege ist bisher nicht gelungen; man erhält vielmehr jedesmal, wo aus inaktiven Stoffen ein neuer Körper synthetisiert wird, der infolge seines asymmetrischen Baues[2]) befähigt sein könnte, den polarisierten Lichtstrahl zu drehen, ein Gemisch gleicher Teile beider aktiver Komponenten (Racemkörper)[3]). Es mußten daher besondere Methoden ausgearbeitet werden, die es gestatten, die beiden oder wenigstens den einen der beiden aktiven Verbindungen aus dem synthetischen inaktiven Gemisch herzustellen. Diese Zerlegung von Razemkörpern in die optisch aktiven Komponenten bezeichnet man als „Spaltung" derselben. Die Methoden, die mit Erfolg Verwendung gefunden haben, sind fast alle schon von Pasteur aufgefunden worden. Es sind dies die folgenden:

I. Spontane Spaltung durch Krystallisation.
II. Spaltung durch Kombination mit optisch aktiven Körpern.
III. Biochemische Spaltung.

I. Spontane Spaltung durch Krystallisation.

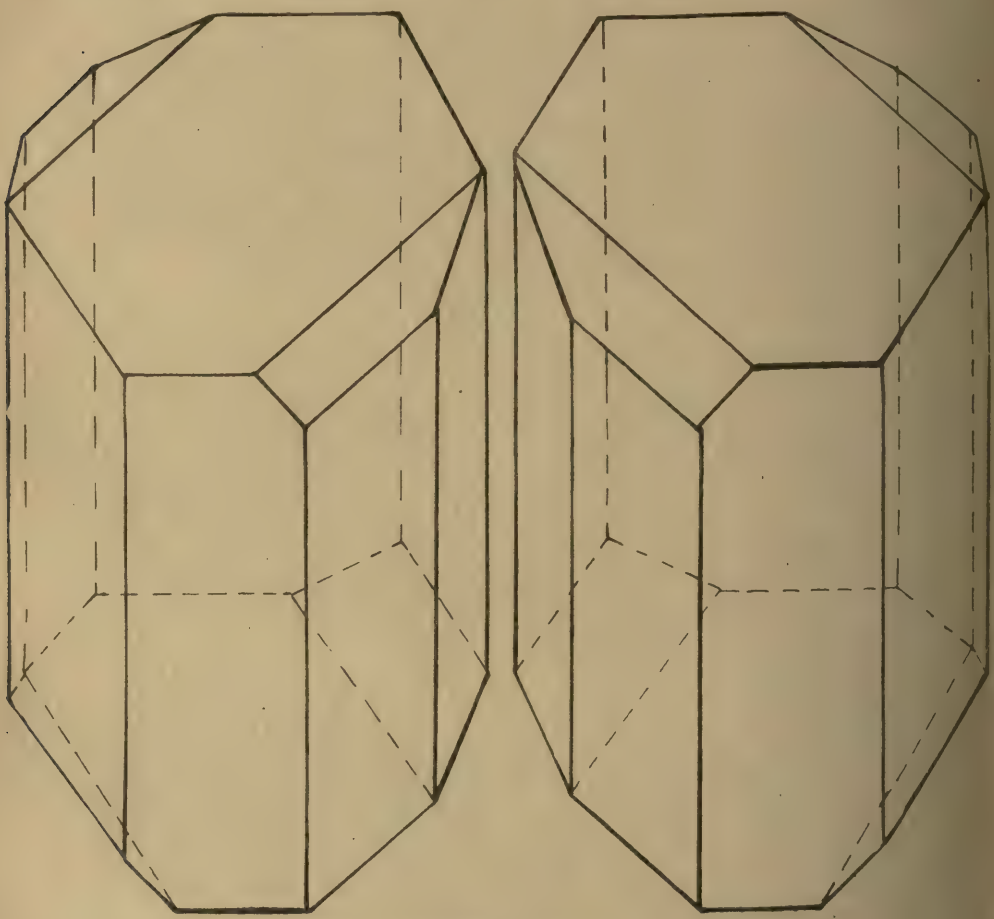
Die Lösungen mancher Racemkörper scheiden unter gewissen Umständen Krystalle der *d*- und *l*-Modifikation nebeneinander aus, so daß sie, an ihrer enantiomorph-hemiëdrischen Ausbildung kenntlich (Abb. 1), durch

[1]) Siehe den Abschnitt über Polarisation 1. Bd. S. 209ff.

[2]) Die große Mehrzahl dieser Körper besitzt ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom", doch sind auch Fälle bekannt, wo allein der asymmetrische Bau des Moleküls die optische Aktivität bedingt, z. B. bei der 1-Methyl-cyclohexyliden-4-essigsäure (s. die Tabelle der optisch aktiven Säuren). Ferner sind Spaltungen von Basen mit asymmetrischem Stickstoffatom, Schwefelatom usw. beschrieben worden.

[3]) Racemkörper abgeleitet von acidum racemicum = Traubensäure.

mechanisches Auslesen voneinander getrennt werden können. Die Abscheidung der Antipodenkrystalle ist für manche Körper an eine bestimmte, für jede Substanz verschiedene Temperaturgrenze gebunden. So scheiden sich aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium die optischen Antipoden (*d*- und *l*-Tartrate) nur unterhalb 27° aus, während sich oberhalb 27° die krystallisierte Molekülverbindung eines äquimolekularen Antipodengemisches (Racemat) ausscheidet.



Links Abb. 15. Rechts

Natriumammoniumtartrat.

Die Methode, welche Pasteur zur Spaltung der Traubensäure im Jahre 1848 benutzte, sei hier nach seinen Angaben[1]) wiedergegeben: Eine wäßrige Lösung von Traubensäure wird in zwei Hälften geteilt, die eine mit Natronlauge oder Soda, die andere mit überschüssigem Ammoniak neutralisiert und sodann die Mischung auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis beim Abkühlen sich Krystalle ausscheiden. Man bringt dieselben sodann durch Zusatz von Wasser nebst etwas Ammoniak wieder in Lösung und überläßt die Flüssigkeit in einer weiten Krystallisierschale der Verdunstung, wobei die

[1]) Pasteur: A. ch [3] *28*, 56 (1850).

Temperatur stets unter 27° bleiben muß. Es ist zweckmäßig, am Morgen immer einen Teil der Krystalle herauszunehmen, weil bei Erhöhung der Zimmertemperatur während des Tages ein teilweises Wiederauflösen der Krystalle erfolgt, wobei die hemiëdrischen Flächen verschwinden können. Da die Lösung allmählich Ammoniak verliert, muß solches von Zeit zu Zeit bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt werden. Die sich ausscheidenden Krystalle (Abb. 1), die oft die Länge von mehreren Zentimetern erreichen, zieht man bisweilen mit einer Pinzette heraus, prüft mit der Lupe auf die Lage der hemiëdrischen Flächen und sortiert. Wenn die Individuen sich gegenseitig überwachsen oder zu Gruppen vereinigt sind, ist es besser, durch schwaches Erwärmen und Zusatz von Wasser die ganze Krystallisation wieder in Lösung zu bringen. Die Abscheidung des *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrates wird sehr erleichtert, wenn man von Anfang an Krystalle beider in die Flüssigkeit einlegt, und zwar möglichst weit voneinander entfernt.

Sind an den Krystallen die hemiëdrischen Flächen undeutlich oder gar nicht ausgebildet, so daß man im Zweifel ist, ob man links oder rechts weinsaures oder traubensaures Natriumammonium vor sich hat, so läßt sich die Frage durch das Verhalten der Kalksalze entscheiden[1]), indem traubensaures Calcium viel schwerer löslich ist als die weinsauren Calciumsalze. Man löst einen Teil des von der Mutterlauge befreiten Krystalls in wenig Wasser, teilt die Lösung in zwei Hälften und versetzt die eine Hälfte mit einer gesättigten Lösung von rechtsweinsaurem Calcium und läßt einige Zeit stehen. Erscheint eine Fällung, so war Linksweinsäure vorhanden. Entsteht keine Fällung und gibt die zweite Probe mit linksweinsaurem Calcium einen Niederschlag, so ist Rechtsweinsäure vorhanden. Tritt in beiden Fällen ein Niederschlag auf, so enthielt der Krystall Traubensäure.

Man kennt bisher verhältnismäßig wenig Fälle, in denen eine derartige Spaltung so glatt durchführbar ist, wie in dem beschriebenen klassischen Beispiel. Die optisch aktiven Komponenten scheiden sich nur selten gesondert nebeneinander in gut ausgebildeten Krystallen aus, die durch charakteristische Merkmale, wie Hemiëderflächen, Streifung usw. deutlich erkennbar sind, so daß ihre Trennung durch mechanisches Auslesen möglich ist.

Folgende Beispiele von Verbindungen, bei denen innerhalb aller bisher angewandten Temperaturen stets nur das Antipodengemisch und niemals die Racemverbindung auskrystallisiert, sind noch beschrieben worden:

Substanz	Literatur
Asparagin	Piutti, C. r. *103*, 134 (1886); Körner und Menozzi, B. *21*, Ref. 87 (1888).
Homoasparaginsäure	Körner u. Menozzi, C. (1894) I, 462.
Glutaminsäure	Menozzi u. Appiani, C. (1894) I, 463.
Gulonsäurelacton	E. Fischer, B. *25*, 1027 (1892).
Isohydrobenzoin	Erlenmeyer jun., B. *30*, 1531.
Camphersäure	Friedel, C. r. *108*, 982 (1889); Jungfleisch, C. r. *110*, 792 (1890); Bl. (2) 41, 226 (1884).
Dimethyldioxyglutarsäure	Zelinsky, B. *24*, 4006 (1891).

[1]) Anschütz, A. *226*, 192 (1884).

Bei einigen Körpern konnte eine Spaltung des Racemats in die Antipoden durch Krystallisation erzielt werden, indem die übersättigte Lösung des Racemats mit einem Krystall einer der beiden optisch aktiven Komponenten angeimpft wird. Alsdann scheidet sich, auch wenn die Temperatur in das Stabilitätsgebiet des Racemats fällt, die mit dem eingeimpften Krystall identische optische Komponente aus.

So erhält man[1]) aus racemischer Gärungsmilchsäure in Form ihres Zinkammoniumsalzes $ZnNH_4(C_3H_5O_3)_3 + 3\,H_2O$ die Komponenten *d*- und *l*-Lactat $ZnNH_4(C_3H_5O_3)_3 + 2\,H_2O$, wenn man eine sehr konzentrierte übersättigte Lösung der Racemverbindung mit Krystallen eines der aktiven Lactate impft, wobei sich das entsprechende Salz ausscheidet. Die dazu erforderlichen Krystalle verschafft man sich durch Spaltung von *d,l*-Milchsäure mittels des Strychninsalzes (s. folgenden Abschnitt). Wird eine Lösung des *d,l*-Zinkammoniumdoppelsalzes für sich verdunstet, so krystallisiert die Racemverbindung zum größten Teil wieder unverändert aus.

Die Spaltung gelingt auch zuweilen durch Einimpfen von Krystallen anderer optisch aktiver Stoffe in die übersättigte Lösung der *d,l*-Konglomerate. Impft man Lösungen von *d,l*-Natriumammoniumtartrat mit Krystallpulver von *l*-Asparagin, so scheidet sich reines *d*-Tartrat aus.

Diese Trennungsweise ist begrenzt durch die Fälle, bei denen die Antipoden unter bestimmten Bedingungen keine racemische Doppelverbindung miteinander einzugehen imstande sind, sondern als Gemisch von gleichen Teilen der optisch aktiven Komponenten vorliegen (*d,l*-Konglomerat).

Die Trennung der Komponenten gelingt selbst mit Stoffen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. So verursachen einige Glykokollkrystalle beim Einimpfen in übersättigte inaktive Asparaginlösung die Abscheidung der *d*-Komponente andere Krystalle die der *l*-Komponente. Dies beruht darauf, daß Glykokoll in zwei verschiedenen hemiëdrischen Modifikationen krystallisiert[2]).

II. Spaltung durch Kombination mit optisch aktiven Körpern.

Die Methode beruht darauf, daß man durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Base oder Säure optische Antipoden in zwei Verbindungen überführt, die mehr asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten als das Ausgangsmaterial und die nun nicht mehr Spiegelbildisomere sind. Die entstehenden Verbindungen zeigen infolgedessen in ihren chemischen und besonders in den physikalischen Eigenschaften bedeutende Unterschiede. Die wichtigste Eigenschaft, die in Betracht kommt, wenn es sich um die Ausführung der Spaltung handelt, ist die Löslichkeit; je größer der Unterschied in der Löslichkeit der entstehenden Verbindung ist, um so leichter und quantitativer wird eine Trennung derselben möglich sein. Ebenfalls wichtig ist die Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Isomeren, die sehr verschieden sein kann. Die Krystallisation erfolgt oft nur äußerst langsam, manchmal erst nach Einsäen konfigurativ ähnlicher Verbindungen. Infolge dieser Umstände gelingt es nur in seltenen Fällen, beide optische Antipoden in reinem Zustande zu

[1]) Purdie Soc. *63*, 1144—1151 (1893); ebenda Purdie und Walker *67*, 616 (1895]. [2]) J. Ostromisslensky, B. *41*, 3035 (1908).

gewinnen; meist ist die Komponente, die bei der Krystallisation in der Mutterlauge bleibt, noch durch mehr oder weniger große Anteile der schwerer löslichen Modifikation verunreinigt. Zuweilen bildet nun die aus dem Rückstande isolierte aktive Verbindung mit anderen aktiven Basen bzw. Säuren schwer lösliche Salze, so daß bei dieser zweiten Krystallisation die Reste des Antipoden als leicht lösliches Salz in der Mutterlauge bleiben. Hat man von dem ursprünglich zur Spaltung benutzten Reagens auch den Antipoden zur Hand, so kann man diesen benutzen, um auch das zweite optische Isomere rein zu isolieren[1]).

Diese Methode setzt voraus, daß die zu spaltende Verbindung saure oder basische Eigenschaften besitzt, damit sie zur Salzbildung befähigt ist. Bei *Aminosäuren*, die infolge ihres amphotheren Charakters mit schwachen Säuren und Basen keine beständigen Salze liefern, verstärkt nan den basischen bzw. sauren Charakter dadurch, daß man die Carboxyl- bzw. Aminogruppen der Aminosäuren dadurch unschädlich macht, daß man diese mit bestimmten Radikalen kombiniert. Bei der Carboxylgruppe erreicht man dies durch Veresterung, bei der Aminogruppe durch Darstellung von Acylverbindungen, z. B. Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-verbindungen. Die erhaltenen Aminosäureester sind nun ausgesprochene Basen[2]), die Acylaminosäuren verhalten sich wie ziemlich starke Säuren[3]). Ähnlich liegt der Fall bei den Hexahydrochinolinsäuren, die mit Hilfe ihrer Nitrosoderivate gespalten wurden und bei den Alkoholen von asymmetrischem Bau, deren saure Phtalsäureester und saure Bernsteinsäureester ausgesprochene Säuren sind, die mit Alkaloiden gut krystallisierende Salze liefern (s. die Tabelle).

1. Spaltung racemischer Säuren mittels optisch aktiver Basen.

In den natürlichen Alkaloiden stehen uns eine große Anzahl optisch aktiver Basen zur Verfügung. Die racemischen Säuren bringt man meist in dem Molekularverhältnis 1 : 1 mit den Alkaloiden zusammen. Es bilden sich dann bei einbasischen Säuren die neutralen Salze, bei mehrbasischen die sauren Salze, welche leichter krystallisieren. Entweder vermischt man die gesondert hergestellten Lösungen der Säure und des Alkaloids oder man trägt das fein gepulverte Alkaloid allmählich in die heiße Säurelösung ein. Bei schwachen Säuren empfiehlt es sich zuweilen, Lösungen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Alkaloidsalz und Metallsalz der Säure zusammenzugeben, z. B. bei der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (s. die Tabelle). Die Trennung des schwerer löslichen Salzes vom leichter löslichen wird je nach der Natur der Substanzen bewerkstelligt:

a) durch Abkühlen der heißgesättigten Lösung,
b) durch langsames Verdunsten der Lösung und fraktionierte Krystallisation,
c) durch Einimpfen mit einem bereits vorrätigen Krystall des schwerer löslichen Salzes in die stark konzentrierte oder übersättigte Lösung.

[1]) Marckwald, B. *29*, 43 (1896); s. auch die Tabellen.

[2]) Im Falle der Amino-phenylessigsäure ist es gelungen, die Spaltung der freien Aminosäure mittels Camphersulfosäure und Bromcamphersulfosäure durchzuführen, da hier die beständigen Camphersulfonate in Wasser schwer löslich sind (s. die Tabelle der aktiven Basen S. 863.). [3]) s. auch Abschnitt „Aminosäuren".

Als Lösungsmittel benutzt man meist Wasser, Äthyl- und Methylalkohol oder Gemische von Wasser und Alkohol. Seltener werden Aceton oder Benzol verwandt. Es sind Fälle beschrieben, wo durch Wechsel des Lösungsmittels die andere Komponente das zuerst auskrystallisierende Alkaloidsalz bildete, z. B. Phenylchloressigsäure (s. die Tabelle). Auch das Verhältnis der zu spaltenden Säure zum Alkaloid kann von Einfluß sein, z. B. bei der „Phenyl-α,β-dibrompropionsäure" (s. die Tabelle). Bei zweibasischen Säuren liefert manchmal die eine Komponente ein schwer lösliches neutrales, die andere ein schwer lösliches saures Alkaloidsalz, z. B. bei der „Benzoylasparaginsäure" (s. die Tabelle). — Die wertvollen Alkaloide gewinnt man nach ausgeführter Spaltung wieder, indem man sie durch starke Basen aus den Salzen abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren und Trocknen können sie von neuem verwandt werden. Zur Herstellung möglichst konzentrierter Salzlösungen muß man die Alkaloide fein pulverisieren; man nimmt dies zweckmäßig hinter der Glasscheibe des Abzugs vor, da der Alkaloidstaub (besonders bei Strychnin und Brucin) äußerst giftig wirkt.

Von den meist verwandten Alkaloiden seien die Molekulargewichte hier angeführt:

Brucin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$ (394)[1])
Strychnin	$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334)
Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ (303)
Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$ (378)
Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_5OH$ (370)
Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$ (294)

Außer den Alkaloiden sind in einigen Fällen auch *l*-Menthylamin sowie *d*- und *l*-Phenyläthylamin verwandt worden (s. die Tabelle).

Beispiel: Gewinnung von *l*-Weinsäure aus Traubensäure[2]). Hierbei werden auf 2 Moleküle Traubensäure 1 Molekül Cinchonin angewandt. In die kochende, wäßrige Lösung der Traubensäure trägt man das Cinchinon in kleinen Portionen ein und fügt so viel Wasser hinzu, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisiert saures *l*-weinsaures Cinchonin in reinem Zustande aus, welches nach eintägigem Stehen abfiltriert wird. Die Ausbeute beträgt nahezu zwei Drittel der Theorie. Nachdem dasselbe nötigenfalls nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert ist, wird es mittels Ammoniak zerlegt, die vom Cinchonin abfiltrierte Lösung mit Bleiacetat versetzt und aus dem Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder bei größeren Mengen besser durch verdünnte Schwefelsäure die *l*-Weinsäure abgeschieden. Die Mutterlauge des linksweinsauren Cinchonins enthält hauptsächlich freie *d*-Weinsäure, nebst kleinen Mengen *l*-Weinsäure und die Cinchoninsalze beider.

Als Beispiel für die Spaltung einer synthetischen Aminosäure sei die Zerlegung des *d, l*-Leucins in die optisch aktiven Komponenten angeführt nach der Methode von E. Fischer vermittels der Formylverbindung[3]).

Leucin wird mit der 1½fachen Menge wasserfreier, käuflicher Ameisensäure (98,5%) 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei es genügt, den Kolben mit einem kurzen, zu einer Capillare ausgezogenen Steigrohr zu versehen. Dann verdampft man unter einem Druck von etwa 20 mm das Lö-

---

[1]) Brucin wird in der Weise gereinigt, daß man das mit Natronlauge gefällte rohe Alkaloid nach dem Abpressen auf der Nutsche ohne besondere Trocknung in warmem Alkohol löst und mit viel Wasser ausfällt. In lufttrocknem Zustande enthält die Base 4 Mol. Krystallwasser. Hiervon befreit man sie durch Trocknen im Trockenschrank bei etwa 120°. [2]) Marckwald, B. *29*, 42 (1896).

[3]) E. Fischer, B. *38*, 4000 (1905); 39, 2325 (1906).

sungsmittel möglichst vollständig. Der zurückbleibende Sirup wird abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann wieder abdestilliert und diese Operation nochmals wiederholt. Beim Verdampfen erstarrt jetzt der Rückstand krystallinisch. Dieses Produkt wird ungefähr mit der 1½fachen Menge eiskalter Normal-Salzsäure verrieben, um das noch unveränderte Leucin zu lösen, dann scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser sehr sorgfältig gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen. Im Vakuum getrocknet beträgt das fast farblose Rohprodukt gegen 80% der Theorie. Es wird in der 3fachen Menge heißem Wasser gelöst, mit wenig Tierkohle aufgekocht und das Filtrat stark abgekühlt, wobei es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Der Verlust beim Umkrystallisieren beträgt etwa 10% des Rohproduktes. (Aus den Mutterlaugen kann das Leucin wiedergewonnen werden).

Zu einer Lösung von 50 g Formyl-*d,l*-Leucin in 4 l absolutem Alkohol setzt man 124 g wasserfreies Brucin (1 Mol.) und erwärmt unter Umschütteln bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen erfolgt sofort die Krystallisation vom Brucinsalz des Formyl-*d*-leucins. Man läßt unter zeitweisem Schütteln 12 Stunden im Eisschrank stehen, saugt die Krystallmasse scharf ab und wäscht sie sorgfältig mit etwa 500 ccm kaltem Alkohol. Die Menge der Krystallmasse beträgt ungefähr 93 g. Umlösen des Salzes hat keinen Zweck, da dadurch kein reineres aktives Formyl-leucin erhalten wird. Die alkoholische Mutterlauge, die das Brucinsalz des Formyl-*l*-leucins enthält, wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 450 ccm Wasser gelöst, dann die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und mit 175 ccm Normal-Natronlauge versetzt; dadurch wird das Brucin gefällt. Man läßt noch etwa 10 Minuten in Eis stehen, saugt dann ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Um den sehr kleinen Rest des Brucins zu entfernen, kann man das Filtrat erst mit Chloroform und dann nochmals mit Äther ausschütteln, bis die wäßrige Lösung mit Salpetersäure keine Brucinreaktion mehr gibt.

Um den größeren Teil des Alkalis, das bei längerer Einwirkung eine partielle Hydrolyse des Formylkörpers bewirken kann, zu neutralisieren, fügt man möglichst bald 23 ccm 5fach Normal-Salzsäure zu, verdampft unter geringem Druck auf etwa 100 ccm und übersättigt jetzt durch weitere Zugabe von 15 ccm derselben Salzsäure. Dadurch wird die Abscheidung des Formyl-*d*-leucins, die schon während des Einengens begonnen hat, vervollständigt. Man läßt noch eine Viertelstunde in Eiswasser stehen, saugt dann ab und wäscht mit kaltem Wasser. — Die Ausbeute an rohem Formyl-*l*-leucin betrug 22 g und nach dem Umkrystallisieren aus der 5fachen Menge Wasser 19 g. — Das Formyl-*d*-leucin wird aus dem krystallisierten Brucinsalz ganz in der gleichen Weise gewonnen. Seine Menge betrug nach dem Umkrystallisieren 18 g. Der Schmelzpunkt der aktiven Formyl-leucine liegt erheblich höher wie beim inaktiven Produkt, nämlich 141—144° (korr.) gegenüber 115 bis 116° (korr.). Das spezifische Drehungsvermögen in 11%iger alkoholischer Lösung beträgt $\pm$ 18,5°. —

Die Abspaltung der Formylgruppe erfolgt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren rasch. Die Isolierung der Aminosäure wird am bequemsten bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure. Man kocht die Formylverbindung mit der 10fachen Menge Bromwasserstoffsäure von 10% 1 Stunde am Rückflußkühler, verdampft dann unter stark vermindertem Druck zur Trockne,

bis das Bromhydrat krystallisiert, löst dies in kaltem Alkohol und füllt die Aminosäure mit einem kleinen Überschuß von konzentrierter, wäßriger Ammoniaklösung. Sie wird abfiltriert und bis zur völligen Entfernung des Bromammons mit heißem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

Mit optisch aktiven Basen sind folgende Racemverbindungen gespalten worden:

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Saurer Phthalsäureester[1]) *des:*				
Isopropylmethylcarbinols	Brucin	Aceton	d-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *101*, 620 (1912).
Isopropyläthylcarbinols	Strychnin	Alkohol	d-carbinol	,,
Isopropyl-n-propyl- ,,	Strychnin	Alkohol und Chloroform	d-carbinol	,,
,,	Brucin	Aceton	l-carbinol	,,
Isopropyl-n-butyl- ,,	Strychnin	—	d-carbinol	,,
,,	Brucin	—	l-carbinol	,,
Isopropyl-n-amyl- ,,	Strychnin	Alkohol	d-carbinol	,,
Isopropyl-n-hexyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	d-carbinol	,,
Isopropyl-n-octyl- ,,	Strychnin	Aceton	d-carbinol	,,
sek. Butyl- ,,	Brucin	Aceton und Methylalkohol	d-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *103*, 1923 (1913).
Äthyl-n-propyl- ,,	Brncin	Aceton	l-carbinol	,,
,, ,,	Strychnin	Chloroform u. Alkohol	d-carbinol	,,
Äthyl-n-butyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	d-carbinol	,,
Äthyl-n-amyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	d-carbinol	,,
Äthyl-n-hexyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	d-carbinol	,,
Äthyl-n-heptyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	l-carbinol	,,
Äthyl-n-octyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	l-carbinol	,,
Äthyl-n-nonyl- ,,	Strychnin	Methylalkohol	l-carbinol	,,
Methyl-tert-butyl- ,,	Brucin	Aceton	d-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *105*, 923 (1914).
,, ,,	Strychnin	Alkohol	d-carbinol	,,
,, ,,	Cinchonin	—	l-carbinol	,,
Methyl-benzyl- ,,	Brucin	Aceton	d-carbinol	,,
,, ,,	Strychnin	Alkohol	d-carbinol	,,
Methyl-phenyl- ,,	Brucin	Aceton	d-carbinol	,,
äthyl- ,,	Cinchonin	Aceton	l-carbinol	,,
Äthyl-n-propyl- ,,	Strychnin	—	d-carbinol	J. Kenyon, Soc. *105*, 2226 (1914).
,, ,,	Chinidin	—	l-carbinol	,,
Äthyl-n-butyl- ,,	Strychnin	—	d-carbinol	,,
ac. Tetrahydro-2-naphthyl-carbinol	Cinchonin	Aceton	l-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *101*, 1427 (1912); 105, 2677 (1914).
,,	Brucin	Aceton	d-carbinol	,,

[1]) Darstellung der sauren Phthalsäureester der Carbinole durch Erhitzen mit dem Anhydrid oder durch Einwirkung von Säurechlorid und Pyridin. (R. H. Pickart und J. Kenyon, Soc. *105*, 830 (1914).

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Methyl-α-naphthylcarbinol	Brucin	Aceton	l-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *105*, 923 (1914).
„ „	Strychnin	Alkohol	l-carbinol	„
Naphthyl-n-hexyl- „	Brucin	Aceton	d-carbinol	J. Kenyon, und R. H. Pickard, Soc. *105*, 2644 (1914).
Saurer Bernsteinsäureester des sek. Butylcarbinols	Cinchonidin	Aceton	l-carbinol	R. H. Pickard und J. Kenyon, Soc. *103*, 1923 (1913).
Äthylmethylessigsäure (Valeriansäure)	Brucin	Wasser	l-Säure	Schütz u. Marckwald B. *29*, 52 (1896).
Propyl-isopropylessigsäure	Chinidin	Alkohol und Wasser	d-Säure	E. Fischer, J. Holzapfel und H. v. Gwinner, B. *45*, 247 (1912).
Propyl-isobutylessigsäure	Brucin	Wasser und Alkohol	d-Säure	„
Butyl-isobutylessigsäure	Brucin	Wasser und Alkohol	d-Säure	„
Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure)	Strychnin	Wasser	d-Säure	A. Ladenburg, B. *28*, 1171 (1895).
Camphersäure	Chinin	—	l-Säure	G. Komppa, B. *41*, 4471 (1908).
1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure	Brucin (2 Mol. Na-Salz und 1 Mol. salzsaures Brucin)	Wasser	l-Säure	W. H. Perkin, W. J. Pope u. O. Wallach, Soc. *95*, 1789 (1909); A. *371*, 1 80 (1910).
„	Cinchonin	Alkohol	d-Säure (nichtrein)	W. Marckwald und R. Meth, B. *39*, 1175 (1906).
Phenylpropylessigsäure (α-Phenylvaleriansäure)	l-Menthylamin	Alkohol	d-Säure	R. H. Pickard und J. Yates, Soc. *95*, 1011 (1909).
Phenylallylessigsäure	l-Menthylamin	Methylalkohol und H_2O	d-Säure	„
Benzylmethylessigsäure (β-Phenyl-α-methylpropionsäure)	l-Menthylamin	Aceton	d-Säure	„
Benzyläthylessigsäure	l-Menthylamin	Methylalkohol	d-Säure	„
Dihydro-o-phtalsäure	Strychnin	Wasser	d-Säure	Proost, B. *27*, 3185 (1894).
Trans-hexahydrophtalsäure	Chinin	Wasser	l-Säure	A. Werner u. H. E. Conrad, B. *32*, 3046 (1899).
Δ^3-Dihydro-2-naphtoësäure	l-Menthylamin (K-Salz und l-Menthylaminchlorhydrat)	Alkohol und H_2O, Alkohol und Aceton	d-Säure	R. H. Pickard u. J. Yates, Soc. *95*, 1011 (1909).
Propylisopropylcyanessigsäure	Brucin	Wasser	d-Säure	E. Fischer u. E. Flatau, B. *42*, 2981 (1909).
„	Morphin	Wasser	l-Säure	„

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Allylpropylcyanessigsäure	Brucin	Wasser	d-Säure	E. Fischer und W. Brieger, B. *48*, 1517 (1915).
Isopropylmalonamidsäure	Chinin	Wasser	d-Säure	E. Fischer und F. Braun, B. *47*, 3186 (1914).
Äthylisopropylmalonamidsäure	Chinin	Wasser und Alkohol	d-Säure	E. Fischer, A. Rohde u. F. Brauns, A. *402*, 376 (1914).
,,	Morphin	Alkohol und Wasser	l-Säure	,,
α-Oxypropionsäure (Milchsäure)	Strychnin	Wasser	l-Säure	Purdie u. Walker Soc. *61*, 754 (1892). B. *25*, R.794; C.1906 I, 1150, II, 499.
α-Oxybuttersäure	Brucin	Wasser	l-Säure	Guye u. Jordan, C. r. *120*, 562 (1895).
β-Oxybuttersäure	Chinin	?	l-Säure	A. Mc. Kenzie, Soc *81*, 1402 (1902).
α-Oxyisocapronsäure (Lucinsäure)	Chinidin	Alkohol und Wasser	l-Säure	H. Scheibler u. A. S Wheeler, B. *44*, 2686 (1911).
Isopropenylglykolsäure	Chinin	Alkohol	l-Säure	M. Filette, J. pr. [2] *46*, 560 (1892).
Apfelsäure	Cinchonin	Wasser	d-Säure	Bremer, B. *13*, 351 (1880).
Methyläpfelsäure (Citramalsäure)	Brucin	Wasser	d-Säure	W. Marckwald u. S. Axelrod, B. *32*, 712 (1899).
Weinsäure	Chinin	Wasser	d-Säure	L. Pasteur, A. ch. [3] *38*, 437 (1853).
,,	,,	Alkohol	d-Säure	,,
,,	Chinicin	Wasser	d-Säure	L. Pasteur, C. r. *37*, 162 (1853).
,,	Cinchonin	Wasser	l-Säure	G. J. W. Bremer, B. *13*, 351 (1880); W. Marckwald, B. *29*, 42 (1896).
	Cinchonin	Alkohol	l-Säure	L. Pasteur, A. ch. [3] *38*, 437 (1853).
	Cinchonicin	Wasser	l-Säure	L. Pasteur, C. r. *37*, 162 (1853).
,,	Brucin	Alkohol	d-Säure	L. Pasteur, A. ch. [3] *38*, 437 (1853). (s. auch oben)
Phenylglykolsäure (Mandelsäure)	Cinchonin	Wasser	d-Säure	Lewkowitsch, B. *16* 1574 u. 2721 (1883); Rimbach, B. *32*, 2385
p-Methoxymandelsäure	Cinchonin	Wasser	d-Säure	E. Knorr, B. *37*, 3174 (1904).
α-Phenyl-hydracrylsäure (Tropasäure)	Chinin	Wasser	d-Säure	Ladenburg u. Hundt B. *22*, 2590 (1889).
Phenylmethylglykolsäure	Morphin	Wasser	l-Säure	A. McKenzie u. G. W. Clough, Soc. *97*, 1016 (1910).
,,	Chinin	Alkohol	d-Säure	,,

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
α-Oxy-β-phenylpropionsäure	Morphin	Wasser	d-Säure	A. McKenzie u. H. Wren, Soc. *97*, 1355 (1910).
β-Oxy-β-phenylpropionsäure	Morphin	Wasser	l-Säure	A. Mc Kenzie und Humphries, Soc. *97*, 121 (1910).
Isopropylphenylglykolsäure	Chinin	Alkohol	d-Säure	Fileti, J. pr. [2] *46*, 560 (1892).
Äthoxylpropionsäure	Cinchonidin	Wasser	d-Säure	T. Purdie u. J. W. Walker, Soc. *63*, 229 (1893).
Methoxylbernsteinsäure	Strychnin	Wasser	l-Säure	T. Purdie u. H. B. Bolam, Soc. *67*, 946 (1895).
„	Cinchonin	Wasser	d-Säure	T. Purdie u. W. Marshall, Soc. *63*, 217 (1893).
Äthoxylbernsteinsäure	Cinchonidin	Wasser	d-Säure	T. Purdie u. J. W. Walker, Soc. *63*, 229 (1893).
Propoxylbernsteinsäure	Strychnin	Wasser	l-Säure	T. Purdie u. H. B. Bolam, Soc. *67*, 946 (1895).
Mannonsäure	Strychnin	Alkohol	l-Säure	H. Finkenbeiner, B. *27*, 889 (1894); E. Fischer, B. *23*, 379 (1890).
„	Morphin	Wasser	d-Säure	„
Galaktonsäure	Strychnin	Wasser	Zuerst Salz der d-Säure, dann der l-Säure, beide rein.	E. Fischer, B. *25*, 1256 (1892).
Cineolsäure	Strychnin	Wasser	d-Säure	H. Rupe, M. Romes, B. *33*, 3541 (1901).
Dihydrofurandicarbonsäure	Cinchonin	Wasser	akt. Säure	H. B. Hill, Am. *25*, 439 (1901).
Dithiodilactylsäure	d-Phenyläthylamin	Wasser	d-Säure	J. M. Loven, J. pr. [2] *78*, 63 (1908).
„	l-Phenyläthylamin	Wasser	l-Säure	„
d,l-Campher-π-sulfosäure	Strychnin	Alkohol	Zuerst Salz der d-Säure, dann der l-Säure, beide rein.	W. Pope u. J. Read, Soc. *97*, 987 (1910).
α-Brompropionsäure	Cinchonin	Wasser	l-Säure	L. Ramberg, B. *33*, 3354 (1900).
β-Chlorbuttersäure	Chinin	Methylalkohol und Wasser	l-Säure	H. Scheibler und J. Magasanik, B. *48*, 1814 (1915).
α-Bromisocapronsäure	Brucin	Wasser	Zuerst Salz der l-Säure, dann der d-Säure, beide rein.	E. Fischer und H. Carl, B. *39*, 3996 (1906).

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Isodibrombernsteinsäure	Cinchonin	—	l-Säure	B. Holmberg, C. 1911, II, 1433.
,,	Morphin	Methylalkohol	l-Säure	A. Mc Kenzie, Soc. *101*, 1196 (1912).
Phenylchloressigsäure	Morphin	Methylalkohol	l-Säure	A. Mc Kenzie u. H. W. Clough, Soc. *93*, 811 (1908).
,,	,, (2 T. Säure, 1 T. Morphin)	Alkohol (Kryst. bei 16—18°)	d-Säure	A. Mc Kenzie u. H. W. Clough, Soc. *95*, 777 (1909).
Phenylbromessigsäure	Morphin	Methylalkohol	l-Säure	A. Mc. Kenzie u. N. Walker, Soc. *107*, 1685 (1915).
α-Brom-hydrozimtsäure	Brucin	Alkohol und Wasser	l-Säure	E. Fischer u. H. Carl, B. *39*, 4000 (1906).
Phenyl-α-β-dibrompropionsäure	Cinchonin 1 : 1	Alkohol	d-Säure	Erlenmeyer jun., B. *26*, 1659 (1893).
,,	Cinchonin 2 : 1	Alkohol	l-Säure	Liebermann, B. *26*, 1663 (1893).
,,	Conchinin 1 : 1	Alkohol	d-Säure	Hirsch, B. *27*, 887 (1894).
,,	Cinchonidin 1 : 1	Benzol	l-Säure	Hirsch, B. *27*, 888 (1894).
,,	Strychnin 1 : 1	Alkohol	l-Säure	L. Meyer jun., B. *25*, 3121 (1892).
,,	Strychnin 2 : 1	Alkohol	d-Säure	Liebermann, B. *26*, 247 (1893).
,,	Brucin 2 : 1	Alkohol	d-Säure	Hirsch, B. *27*, 887 (1984).
Allozimtsäuredibromid	Cinchonidin	Benzol	l-Säure	Liebermann, E. *27*, 2041 (1894).
Phenyl-α-β-dichlorpropionsäure	Strychnin 2 : 1	Alkohol	zuerst Salz d. d-Säure; Mutterlauge, Salz der l-Säure, beide rein	Liebermann u. Finkenheimer, B. *26*, 833 (1893).
Phenyldibrombuttersäure	Brucin	Alkohol	d-Säure	L. Meyer jun. und Stein, B. *27*, 890 (1894).
Phenyl-α-brommilchsäure	Cinchonin	Alkohol	d-Säure	Erlenmeyer jun., A. *271*, 159 (1892); B. *24*, 2830 (1891).
Benzoyl-alanin	Brucin	Wasser	l-Säure	E. Fischer, B. *32*, 2451 (1899).
,,	Strychnin	Wasser	d-Säure	,,
Benzoyl-α-aminobuttersäure	Morphin	Wasser	d-Säure	E. Fischer und A. Mouneyrat, B. *33*, 2383 (1900).
,,	Brucin	Wasser	l-Säure	,,
Formyl-α-aminoisovaleriansäure (Formyl-valin)	Brucin	Methylalkohol	l-Säure	E. Fischer, B. *39*, 2320 (1906).
Formyl-α-Aminomethyläthylessigsäure	Brucin	Alkohol (85%)	d-Säure	E. Fischer u. R. v. Grävenitz, A. *406*, 5 (1914).

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Benzoylleucin	Cinchonin	Wasser	d-Säure	E. Fischer, B. *33*, 2370 (1900) (s. oben)
,,	Chinidin	Wasser	l-Säure	,,
Formyl-leucin	Brucin	Alkohol	d-Säure	E. Fischer, B. *38*, 4000 (1905) (siehe oben).
Benzoyl-α-amino-n-capronsäure	Cinchonin	Wasser	l-Säure	E. Fischer und R. Hagenbach, B. *34*, 3764 (1901).
Formyl-Isoleucin (-α-Amino-methyl-äthylpropionsäure)	Brucin	Alkohol	l-Säure	R. Locquin, Bl.[4] *1*, 595 (1907)
Formyl-amino-phenylessigsäure	Cinchonin	Wasser	l-Säure	E. Fischer und O. Weichhold, B. *41*, 1286 (1908).
,,	Chinin	Wasser	d-Säure	,,
Formyl-phenyl-methylaminoessig-säure	Chinin	Wasser	d-Säure	A. Mc Kenzie u. G. W. Clough, Soc. *101*, 390 (1912).
,,	Cinchonidin	Wasser	l-Säure	,,
Benzoyl-α-amino-β--phenylpropion-säure (Benzoyl-phenylalanin)	Cinchonin	Wasser	d-Säure	E. Fischer und A. Mouneyrat, B. *33*, 2383 (1900).
Formyl-β-amino-β-phenylpropion-säure	Chinidin	Metyhlalkohol	d-Säure	E. Fischer, H. Scheibler und R. Groh, B. *43*, 2022 (1910).
,,	Chinin	Alkohol und Wasser	l-Säure	,,
Benzoyl-tyrosin	Brucin	Wasser	l-Säure	E. Fischer, B. *32*, 3638 (1900).
m-Nitrobenzoyl-prolin(-pyrrolidin-α-carbonsäure)	Cinchonin	Wasser	d-Säure	E. Fischer und G. Zemplen, B. *42*, 2989 (1909).
Phenylisocyanat-γ-Oxyprolin (α)	Chinin	Alkohol	l-Säure	H. Leuchs u. J. F. Brewster, B. *46*, 986 (1913); H. Leuchs u. K. Bormann, B. *52*, 2086 (1919).
Phenylisocyanat-γ-Oxyprolin (b)	Chinin	Alkohol und Wasser	l-Säure	,,
Benzoyl-asparagin-säure	Brucin 1 : 2	Wasser	l-Säure	E. Fischer, B. *32*, 2459 (1900).
,,	Brucin 1 : 1	Wasser	d-Säure	,,
Benzoyl-glutamin-säure	Strychnin 1 : 2	Wasser	l-Säure	E. Fischer, B. *32*, 2464 (1910).
p-Nitrobenzoyl-serin (-α-amino-β-oxy-propionsäure)	Chinin	Alkohol	d-Säure	E. Fischer u. A. Jacobs, B. *39*, 2942 (1906).
,,	Brucin	Wasser	l-Säure	,,
Benzoyl-isoserin (-α-oxy-β-amino-propionsäure)	Brucin	Alkohol	l-Säure	E. Fischer u. W. Jacobs, B. *40*, 1060 (1907).
,,	Chinin	Wasser	d-Säure	,,

Racemische Säure	Base	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
Dibenzoyldiaminopropionsäure	Chinidin	Alkohol	d-Säure	E. Fischer u. W. Jacobs, B. *40*, 1064 (1907).
„	Chinin	Alkohol und Wasser	l-Säure	„
β,β'-Iminodibuttersäure	Brucin (saures Salz)	Alkohol	l-Säure; aus der Mutterl., d-Säure u. meso-Säure	H. Scheibler, B. *45*, 2279 (1912)
Nitroso-trans-hexahydrochinolinsäure	Strychnin	Wasser	l-Säure (Nitrososäure dreht nach r.)	E. Besthorn, B. *28*, 3156 (1895).
Nitroso-cis-hexahydrochinolinsäure	Strychnin	Wasser	akt. Säure (Nitrososäure dreht n. rechts)	E. Besthorn, B. *29*, 2662 (1896).

2. Spaltung racemischer Basen mittels optisch aktiver Säuren.

Diese Methode wurde zuerst von Ladenburg[1]) zur Spaltung des synthetischen Coniins angewandt. Die racemische Base wurde mit gewöhnlicher *d*-Weinsäure in ein Gemenge der Bitartrate der *d*- und *l*-Base umgewandelt. Die konzentrierte, aber nicht bis zur Sirupdicke abgedampfte Lösung des Bitartrats wurde mit Krystallsplittern von *d*-Coniin-*d*-Bitartrat (aus natürlichem Coniin dargestellt) geimpft. Es entsteht ein Krystallbrei, aus welchem nach Abpressen und Umkrystallisieren die *d*-Base rein gewonnen werden kann, und zwar von dem gleichen Drehungsvermögen wie das natürliche Coniin ($[\alpha]_D = +18{,}3^0$.) Man kann auch die mäßig verdünnte Lösung der Tartrate der racemischen Base bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen und die zuerst sich ausscheidenden Krystalle von *d*-Coniin-*d*-Bitartrat durch mehrmaliges Umkrystallisieren reinigen[2]).

Auf diese Weise kann diejenige Modifikation gewonnen werden, welche in dem schwerlöslichen Salze enthalten ist. Um auch die andere Modifikation rein darzustellen, hat Marckwald[3]) zuerst den Weg eingeschlagen, die Mutterlauge von der Fällung mit *d*-Weinsäure so zu behandeln, daß man aus derselben die Base frei macht und sie sodann durch Zusatz von *l*-Weinsäure in das *l*-Bitartrat überführt, welches Salz jetzt das krystallisierbare ist. Auf diese Weise ist die Trennung in die Antipoden vollständig. — Ebenso hat Marckwald[3]) das *d,l*-Pipecolin nahezu quantitativ in seine optisch aktiven Komponenten gespalten.

Zur Spaltung von racemischen Basen ist die Camphersulfosäure sowie die Brom- und Chlorcamphersulfosäure weit mehr geeignet als die Weinsäure.

[1]) Ladenburg, B. *19*, 2582 (1886). [2]) Ladenburg, B. *27*, 3065 (1894).
[3]) Marckwald, B. *29*, 43 (1896).

einmal, weil diese Säuren zu 90% in wäßriger Lösung dissoziiert sind und daher an Stärke mit Mineralsäuren vergleichbar sind, dann weil sie im Gegensatz zu Weinsäure einbasisch sind, daher keine zwei Reihen von Salzen wie diese bilden.

Darstellung von d-Camphersulfosäure $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$[1]. Zu 2 Mol. Essigsäureanhydrid fügt man ziemlich langsam 1 Mol. konzentrierte Schwefelsäure. Die Reaktion ist stark mit Wärmeentwicklung verbunden, daher muß man mit einer Kältemischung kühlen. Es entsteht eine dicke, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit, die aus einem gemischten Anhydrid von Essigsäure und Schwefelsäure besteht. Hierzu fügt man 1 Mol. grobgepulverten Campher und schüttelt die Mischung bis sie vollkommen homogen geworden ist. Die anfangs sehr dicke Masse wird schnell flüssiger. Die Krystallisation der Camphersulfosäure beginnt aber erst nach mehreren Stunden und geht langsam vorwärts. Die Höchstausbeute von 50% wird erst nach mehreren Wochen erreicht, aber 2—3 Tage genügen, um 40% zur Abscheidung zu bringen. 152 g Campher geben nach 4 Tagen 90 g, nach mehreren Wochen noch weitere 23 g krystallisierte Säure; der Rückstand enthält unangegriffenen Campher und racemische Camphersulfosäure, die durch Strychnin in die beiden aktiven Säuren gespalten werden kann. Um die Krystalle zu reinigen, genügt es, sie mit der Pumpe abzusaugen und mit Äther zu waschen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Äther; sie ist sehr hygroskopisch, $[\alpha]_D = +21^0$ in 10%iger wäßriger Lösung.

Darstellung von d-Bromcamphersulfosäure $C_{10}H_{14}OBr \cdot SO_3H$ $(311 \cdot 2)$[2] (s. die Tabelle der optisch aktiven Säuren). 100 g Bromcampher werden in 200 g Chloroform gelöst, frisch destillierte Chlorsulfonsäure (75 g = 1½ Mol.) zugefügt und die Lösung auf dem Wasserbad etwa 12 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gegossen, Chloroform abgetrennt und die wäßrige Lösung mit Kalk neutralisiert. Nach Abtrennung des Calciumsulfats wird die heiße Lösung des Calciumsalzes der Bromcamphersulfosäure mit der erforderlichen Menge Ammoniumcarbonat gemischt und das gefällte Calciumcarbonat durch Filtration entfernt. Das schwach braune Filtrat wird eingedampft bis es eine dicke Masse feiner Nadeln des *Ammoniumsalzes der Bromcamphersulfosäure* gibt, die von der Chlorammonium enthaltenden Lösung durch Filtration getrennt und mit Methylalkohol ausgewaschen werden. Die Krystalle werden einmal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und dann an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an praktisch reinem Ammoniumsalz beträgt 125 g. — Zur Darstellung der freien Bromcamphersulfosäure wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter häufigem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Vorteilhaft werden Mengen von 50—100 g Ammoniumsalz auf einmal behandelt. Der Überschuß an Baryt wird durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird das Barium aus der Lösung des Bariumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt durch Zutropfen aus einer Bürette. So kann leicht eine Lösung von *d*-Bromcamphersulfosäure, die kein Barium und nur wenig Schwefelsäure enthält, hergestellt werden. Die Lösung der Säure wird nun auf dem Wasserbad bis zu einer brauchbaren Stärke eingedampft und dann gegen Normalalkali titriert, um festzustellen, wie viel Bromcamphersulfosäure enthalten ist.

Darstellung von l-Camphersulfosäure und von l-Bromcamphersulfosäure. Aus käuflichem *l*-Borneol stellt man durch Oxydation mit Salpetersäure *l*-Campher- bzw. *l*-Bromcampher dar und gewinnt dann die beiden linksdrehenden Sulfosäuren in analoger Weise wie das für die rechtsdrehenden Modifikationen oben beschrieben ist[3].

Seltener werden zu Spaltungen benutzt: *l*-Äpfelsäure (vgl. Phenyläthylamin), Chinasäure (vgl. *N*-Methyltetrahydropapaverin) und Nitrocampher, der als Pseudosäure camphernitronsaure Salze (Camphernitronate) liefert[4].

[1]) Reychler, Bl. *19*, 120 (1898).
[2]) W. J. Pope und S. J. Peachey, Soc. *67*, 356 (1895); 73, 859 (1898).
[3]) W. J. Pope, und Harvey, Soc. *79*, 80 (1901).
[4]) A. Werner, B. *45*, 865 (1912).

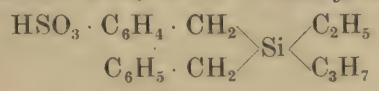
Folgende Racemverbindungen sind nach dieser Methode gespalten worden.

Racemische Base	Säure	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
sek. Butylamin	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	L. G. Thomé, B. *36*, 582 (1903).
α-Phenyläthylamin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	J. M. Loven, B. *29*, 2313 (1896); J. pr. [2] *72*, 305 (1905).
,,	l-Äpfelsäure	Wasser	d-Base	,,
α-Methylpiperidin (α-Pipecolin)	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	A. Ladenburg, A. *247*, 64 (1888); W. Marckwald, B. *29*, 43 u. 422 (1896).
,,	l-Weinsäure	Wasser	l-Base	,,
β-Methylpiperidin (β-Pipecolin)	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	A. Ladenburg, B. *27*, 76 (1894).
α-Äthylpiperidin	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	A. Ladenburg, A. *247*, 71 (1888).
β-Äthylpiperidin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	A. Günther, B. *31*, 2141 (1898).
,,	l-Weinsäure	Wasser	d-Base	,,
2,4-Dimethylpiperidin (α,γ-Lupetidin)	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	O. Engels, B. *33*, 1087 (1900).
,,	l-Weinsäure	Wasser	l-Base	,,
α-Propylpiperidin (Coniin)	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	A. Ladenburg, B. *19*, 2582 (1886); A. *247*, 85 (1888).
β-Propylpiperidin	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	J. D. Granger, B. *30*. 1060 (1897).
2-Methyl-5-äthylpiperidin (Copellidin)	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	L. Levy u. R. Wolffenstein, B. *28*, 2270 (1895).
Isocopellidin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	,,
α-Phenyl-α′-methylpiperidin	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	M. Scholtz u. H. Müller, B. *33*, 2842 (1900).
,,	l-Weinsäure	Wasser	d-Base	,,
Iso-α-Phenyl-α′-methyl-piperidin	d-Campher-sulfosäure	Wasser	d-Base	,,
Tetrahydro-2-methylchinolin (Tetrahydrochinaldin)	d-Weinsäure	Wasser	d-Base	A. Ladenburg, B. *27*, 75 (1894).
,,	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Base	W. J. Pope u. S. J. Peachey, Soc. *75*, 1066 (1899).
,,	l-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Base	W. J. Pope u. J. Read, Soc. *97*, 2199 (1910).
Tetrahydro-p-toluchinaldin	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Base	W. J. Pope u. E. M. Rich, Soc. *75*, 1093 (1899).
1,2-Dihydropapaverin (Pavin)	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Base	W. J. Pope u. C. S. Gibson, Soc. *97*, 2207 (1910).
,,	l-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Base	,,
Tetrahydro-papaverin	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser		W. J. Pope u. S. J. Peachy, Soc. *194*, 122 (1897).

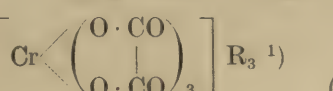
Racemische Säure	Säure	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode	Literatur
N-Methyltetrahydropapaverin (Laudanosin)	Chinasäure	Alkohol	l-Base	A. Pictet u. B. Athanasescu, B. *33*, 2350 (1900); *42*, 1982 (1909).
α-Naphtolbenzylamin	d-Weinsäure	Alkohol	d-Base	M. Betti, G. *36*, II, 392 (1906).
Campheroxim	d-Campher-sulfosäure	Aceton od. Äther	d-Base	W. J. Pope, Proc. *15*, 199 (1899), Soc. *75*, 1108 (1899).
β-Aminobuttersäure-methylester	d-Campher-sulfosäure	Methyl-alkohol u. Äther	l-Base	E. Fischer u. H. Scheibler, A. *383*, 344 (1911).
Aminophenyl-essigsäure	d-Campher-sulfosäure	Wasser	l-Amino-säure	Marino Betti u. M. Mayer, B. *41*, 2071 (1908).
„	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Amino-säure	„
Propylendiamin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	G. Baumann, B. *28*, 1179 (1895).
Diphenäthylendiamin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	F. Feist u. H. Arenstein, B. *28*, 3167 (1895).
1,5-Tetrahydronaphthylendiamin	d-Weinsäure	Wasser	l-Base	E. Bamberger, B. *23*, 291 (1890).

3. Spaltung von Racemverbindungen mit einem asymmetrischen Silicium-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Selen-, Kobalt-, Eisen- und Chromatom.

Die oben geschilderte Methode zur Spaltung racemischer Säuren bzw. Basen durch Salzbildung mit optisch aktiven Körpern ist nun nicht auf Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom beschränkt, sie hat auch Verwendung gefunden, um Racemkörper zu spalten, bei denen ein asymmetrisches Silicium-, Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- oder Selenatom die optische Aktivität bedingt, ja durch die Untersuchungen von Werner sind auch eine ganze Reihe optisch aktiver Komplexsalze bekannt geworden, in denen ein zentrales Kobalt-, Chrom- oder Eisenatom in dem asymmetrisch gebauten Molekül vorhanden ist. Meist handelt es sich hier um Körper von basischem Charakter, bzw. um Salze mit optisch aktiven Kationen. Zu ihrer Spaltung dienen daher optisch aktive Säuren, die meist als Salze, z. B. als Silbersalze mit den Hydrochloriden der Basen umgesetzt werden. Nur in wenigen Fällen sind Körper mit optisch aktivem Anion beschrieben, die durch Alkaloide gespalten worden sind, z. B. Dibenzyl-äthyl-propyl-silicanmonosulfosäure:



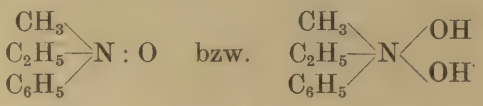
und Metallsalze der Chromoxalsäure:



(vgl. die Tabelle).

[1]) Über die von Werner aufgestellte Konfigurationsformel der Trioxalochromiate und der anderen komplexen optisch aktiver Kobalt-, Chrom- und Eisensalze vgl. die Originalabhandlungen (s. die Tabelle).

Als Beispiel einer Verbindung mit asymmetrischem Stickstoffatom sei das Methyläthylphenylaminoxyd bzw. das Methyläthylphenylhydroxylammoniumhydroxyd



erwähnt, das Meisenheimer in seine Komponenten zerlegte, indem er das Chlorid der Base mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber umsetzte und so das *d*-Bromcamphersulfonat erhielt.

Die wäßrige Lösung des Sulfonats wird eingedampft. Nach dem Erstarren läßt sich aus dem Rückstand durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und Wasser ein schwerer löslicher, in Nadeln krystallisierender, höher schmelzender und ein leichter löslicher, in dicken Prismen krystallisierender, niedriger schmelzender Anteil erhalten. Die Krystallformen sind so verschieden, daß die Krystalle der schwerer löslichen Verbindung durch Auslesen von denen der leichter löslichen in reinem Zustande getrennt werden können, und zwar in einer Ausbeute von etwa 80% der schwerer löslichen und 50% der leichter löslichen der Komponente.

Das molekulare Drehungsvermögen für Natriumlicht betrug: für das schwerer lösliche Salz $[M]_D = +233^0$; für das leichter lösliche Salz $[M]_D = +313^0$. Da das molekulare Drehungsvermögen der *d*-Bromcamphersulfonsäure $+273^0$ beträgt, so ergibt sich für das basische Ion ein Drehungsvermögen von -40^0 bzw. $+40^0$. Das schwerer lösliche *d*-Bromcamphersulfonat ist also das Salz der *l*-Base, das leichter lösliche das der *d*-Base.

Die *d*-Bromcamphersulfonate wurden in die krystallinischen aktiven Pikrete und Chloride übergeführt und aus diesen die sirupösen freien Basen ebenfalls in optisch aktiver Form erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die ausgeführten Spaltungen zusammengestellt:

Verbindungen mit asymmetrischen Silicium,- Zinn-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel und *Selenatomen.*

Racemische Salze der	Aktive Säure oder deren Salze	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode. Salze der	Literatur
Dibenzyl-äthyl-propyl-silicanmonosulfosäure	Brucin	Essigester	l-Säure	F. Challenger u. F. S. Kipping, Soc. *97*, 755 (1910).
Methyl-äthyl-propylzinn-base	d-Campher-sulfosäure	Wasser	d-Base	W. J. Pope u. S. J. Peachy, Proc. *16*, 42 (1900).
Phenylmethyl-n-butyl-allylammoniumbase	d-Bromcamphersulfosäure	Essigester u. Äther	d-Base	R. W. Everatt, Soc. *93*, 1225 (1908).
α-Benzyl-phenyl-allyl-methylammoniumbase	d-Campher-sulfosäure	—	d-Base	W. J. Pope u. Peachy, C. r. *129*, 767 (1899); W. J. Pope u. A. W. Harvey, Proc. *17*, 120 (1901), Soc. *79*, 828 (1901).
,,	l-Campher-sulfosäure		l-Base	,,

Racemische Salze der	Aktive Säure oder deren Salze	Lösungsmittel	Erhaltene Antipode, Salze der	Literatur
p-Tolyl-benzyl-methyl-allylammoniumbase	d-Weinsäure	Alkohol u. Äther	l-Base	R. W. Everatt u. H. O. Jones, Soc. *93*, 1789 (1908).
p-Bromphenyl-methyl-n-butyl-allylammoniumbase	d-Weinsäure	Alkohol u. Äther	d-Base	R. W. Everatt, Soc. *93*, 1225 (1908).
,,	d-Camphersulfosäure	Alkohol	l-Base	,,
p-Bromphenyl-benzyl-methyl-n-butyl-ammoniumbase	d-Camphersulfosäure	Aceton u. Äther	l-Base	,,
p-Bromphenyl-benzyl-methyl-allyl-ammoniumbase	d-Camphersulfosäure	Aceton u. Essigester	l-Base	,,
Methyl-äthyl-phenyl-hydroxylammoniumbase (Methyl-äthylanilinoxyd)	d-Bromcamphersulfosäure	Essigester	l-Base	J. Meisenheimer, B. *41*, 3966 (1908).
Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd	d-Bromcamphersulfosäure	Essigester	d-Base	J. Meisenheimer, B. *44*, 356 (1911).
Methyl-äthyl-thetin	d-Bromcamphersulfosäure	Aceton u. Wasser	d-Base	W. J. Pope u. S. J. Peachy, Soc. *77*, 1072 (1900).
,,	Camphersulfosäure	Wasser	d-Base	,,
Methyl-äthyl-phenacylsulfiniumbase	d-Bromcamphersulfosäure	Alkohol	l-Base Mutterlauge: d-Base	W. J. Pope u. A. Neville, Proc. *18*, 198 (1902).
Methyl-phenyl-selenetin	d-Bromcamphersulfosäure	Alkohol	d-Base Mutterlauge: l-Base	W. J. Pope u. A. Neville, Proc. *18*, 198 (1902).

Asymmetrische Komplexsalze des Kobalts, Eisens und Chroms.

Racemische Salze	Aktive Säure oder deren Salze	Lösungsmittel	Erhaltene aktive Salze	Literatur
1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze $\left[\begin{matrix}H_3N\\Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_2$	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	A. Werner, B. *44*, 1887 (1911).
1,2-Dinitro-diäthylen-kobaltisalze $\left[\begin{matrix}O_2N\\O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X$	d-Camphersulfosäure	Wasser	l-Salz	A. Werner, B. *44*, 2445 (1911).
,,	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	,,

Racemische Salze	Aktive Säure oder deren Salze	Lösungsmittel	Erhaltene aktive Salze	Literatur
Chloronitro-diäthylen-diamin-kobaltisalze $\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]X$	d-Campher-sulfosäure	Wasser	l-Salz	A. Werner, B. *44*, 3272 (1911).
,,	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	,,
1,2-Dichloro-diäthylen-diamin-kobaltisalze $[Cl_2Co\,en_2]X$	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Salz	A. Werner, B. *44*, 3279 (1911).
,,	l-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	,,
1,2-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltisalze $\left[\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}Co\,en_2\right]X$	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Salz	A. Werner und G. Tschernoff, B. *45*, 3294 (1912).
,,	l-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	,,
Triäthylendiamin-kobaltisalze $[Co\,en_3]X_3$	d-Weinsäure (Chloridtartrat $\left[Coen_3\right]\begin{matrix}Cl\\O_6H_4C_4\end{matrix}$)	Wasser	d-Salz	A. Werner, B. *45*, 121 (1912).
Tetraäthylendiamin-μ-amino-nitro-dikobaltisalze $\left[en_2Co\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}Coen_2\right]X_4$	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Salz (in der Mutterlauge inakt. Salz der meso Form und d-Salz)	A. Werner, B. *46*, 3674 (1913).
Tri-α-dipyridyl-ferrosalze $[(Dipyr.)_3Fe]X_2$	d-Weinsäure	Wasser	l-Salz	A. Werner, B. *45*, 433 (1912).
1,2-Dichloro-diäthylendiaminchromisalze $\left[Cr\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]X$	d-Bromcamphersulfosäure	Wasser	d-Salz	A. Werner, B. *44*, 3132 (1911).
,,	l-Bromcamphersulfosäure	Wasser	l-Salz	,,
Triäthylendiamin-chromisalze $[Cr\,en_3]X$	d-Nitro-Campher	Wasser	d-Salz	A. Werner, B. *45*, 865 (1912).
Metallsalze der Chromoxalsäure $[Cr(C_2H_4)_3]R_3$	Strychnin (Kaliumdistrychninsalz)	Alkohol u. Wasser	d-Salz	A. Werner, B. *45*, 3061 (1912).
,,	,,	Wasser	l-Salz	,,

4. Spaltung racemischer Aminoverbindungen durch Kombination mit einem optisch aktiven Aldehyd.

Bei einem Versuch, die Methode der Kombination von Racemkörpern mit optisch aktiven Körpern zwecks Spaltung in die Komponenten zu verallgemeinern, gelang es Erlenmeyer[1]), das Isodiphenyloxäthylamin $C_6H_5 - CH \cdot OH$ / $C_6H_5 - CH \cdot NH_2$ mit Helicin (Salicylaldehydglucosid) in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. 2,6 g Helicin und 2,2 g der Base wurden getrennt in absolutem Alkohol gelöst und die noch warmen Lösungen zusammengebracht. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum schieden sich zuerst farblose Krystalle ab, welche durch Filtration getrennt wurden. Bei weiterer Verdunstung wurde ein Sirup erhalten, der schließlich zu einer amorphen zerreiblichen Masse eintrocknete. Eine alkoholische Lösung der Krystalle drehte nach rechts, während die Lösung der amorphen Modifikation nach links drehte. Beide wurden nun jede für sich mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt, wobei auch eine Spaltung des Helicins stattfindet. Der gebildete Aldehyd wird durch Äther entfernt und aus der salzsauren Lösung die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Aus der krystallisierten Modifikation wurde so rechtsdrehende, aus der amorphen linksdrehende Base erhalten[2]).

5. Spaltung racemischer Aldehyde durch Kombination mit einem optisch aktiven Hydrazin.

Während das unter 4. geschilderte Verfahren nur bei Aldehyden anwendbar ist, gehen optisch aktive Hydrazine auch mit Ketonen und Säuren Verbindungen ein, die sich durch günstige Spaltungsbedingungen auszeichnen. So hat Neuberg[3]) Arabinose durch *l*-Menthylhydrazin gespalten. Man verfährt nach seinen Angaben folgendermaßen: Zu einer Lösung von 3,0 g racemischer Arabinose in 6 ccm Wasser gibt man eine solche von 3,5 g *l*-Menthylhydrazin in 20 ccm Alkohol, kocht auf und läßt in bedecktem Gefäß 24 Stunden stehen. Es scheiden sich dann farblose Prismen von *d*-Arabinose-*l*-Menthylhydrazon ab. Wenn nach 2—3 Tagen ihre Menge sich nicht weiter vermehrt, werden sie abgesaugt und aus Alkohol von 80% umkrystallisiert. Durch Zerlegung der bei 131° schmelzenden Verbindung mittels Formaldehyd[4]) usw. und Eindampfen der resultierenden Lösung erhält man reine *d*-Arabinose mit $[\alpha]_D^{16} = -100^0\ 36'$ (statt 104°). Die nicht krystallisierende Mutterlauge wurde über Schwefelsäure zum Sirup verdunstet und ergab bei der Spaltung eine rechtsdrehende Lösung, die *l*-Arabinose neben unzerlegtem Racemkörper enthielt.

Noch brauchbarer als *l*-Menthylphenylhydrazin ist *d*-Amylphenylhydrazin $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$, das aus *d*-Amylbromid und

[1]) Erlenmeyer, B. *36*, 978 (1903).
[2]) Vgl. auch E. Arnold, A. 307, 337 (1904).
[3]) C. Neuberg, B. *36*, 1194 (1903).
[4]) Ruff und Ollendorf, B. *32*, 3234 (1899).

Natriumphenylhydrazin dargestellt wird[1]). Mittels der *d*-Amylphenylhydrazone sind die Spaltungen der *d,l*-Arabinose, *d,l*-Galaktose und der Traubensäure ausgeführt worden[2]).

6. Verfahren von Marckwald und Mc Kenzie.

Die von Marckwald und Mc Kenzie entdeckte Methode beruht auf der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeit beim Aufbau des Kombinationsproduktes, bzw. der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit beim Zerfall desselben. Das Verfahren gestattet eine Spaltung racemischer Alkohole und racemischer Säuren. Als Kombinationsprodukte kommen die Ester eines racemischen Alkohols mit einer aktiven Säure bzw. einer racemischen Säure mit einem aktiven Alkohol in Betracht, ferner die Amide aus racemischer Säure und optisch aktiver Aminbase.

So haben Marckwald und Mc Kenzie[3]) nach folgenden Angaben aus *d,l*-Mandelsäure die *l*-Mandelsäure erhalten, indem die *d*-Mandelsäure sich schneller als die *l*-Mandelsäure mit *l*-Menthol verestert: 50 g *d,l*-Mandelsäure und 50 g Menthol wurden 1 Stunde lang in lose bedecktem Kolben in einem Paraffinbade auf 155° erhitzt[4]). Das Reaktionsprodukt wurde mit wäßrigem verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt und das Ungelöste, unverändertes Menthol und Mandelsäurementhylester, mit Äther aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung wurde mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, um etwa gelöstes Menthol und Spuren von gebildetem Mandelsäureamid zu entfernen und dann mit Schwefelsäure übersättigt, um die Mandelsäure in Freiheit zu setzen. Dieselbe wurde quantitativ mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abgedampft. Es hinterblieben 33,8 g Mandelsäure. Die spezifische Drehung derselben betrug $[\alpha]_D = -3{,}3°$. Daraus berechnet sich, daß die Säure 0,72 g *l*-Mandelsäure enthielt. Aus diesem Gemisch wurde schließlich die *l*-Mandelsäure durch mehrmaliges Umkrystallisieren, Entfernung der *d,l*-Mandelsäure mittels des Magnesiumsalzes und schließliche Reinigung über das Cadmiumsalz und nochmaliges Umkrystallisieren rein erhalten mit dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{23} = -153{,}3°$.

Ebenso wird *l*-Acetylmandelsäure durch *l*-Menthol schneller verestert als die *d*-Säure, daher entsteht bei Behandlung von *d,l*-Acetylmandelsäure mit *l*-Menthol ein Estergemisch, das bei der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge *l*-Mandelsäure liefert, während das Gemisch der unveränderten Säuren rechtsdrehend ist[5]).

Die verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit wurde von Marckwald[4]) zur Spaltung des sekundären, normalen Octylalkohols benutzt. Es wird der Ester aus *d*-Alkohol und *d*-Weinsäure schneller verseift als der Ester aus *l*-Alkohol. Der Gang der Verseifung ist aber sehr unregelmäßig.

Auf der verschiedenen Geschwindigkeit der Amidbildung beruht die Spaltung des α-Phenyläthylamins nach Marckwald[6]). Die

---

[1]) C. Neuberg und M. Federer, B. *38*, 866 (1905).
[2]) C. Neuberg und M. Federer, B. *38*, 868 (1905).
[3]) Marckwald und Mc Kenzie, B. *32*, 2134 (1899).
[4]) Marckwald und Mc Kenzie, B. *34*, 469 (1901).
[5]) A. Mc Kenzie und Humphries, Soc. *95*, 1105 (1909).
[6]) Marckwald, B. *38*, 801—810 (1905).

l-Base amidiert sich rascher mit *l*-Chinasäure als die *d*-Base. Von 100 g racemischer Base blieben 25 g übrig, deren spezifische Drehung + 3,5°, entsprechend 9,3% überschüssiger *d*-Base betrug. Nach Abtreiben der Base durch Wasserdampf scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung der weitaus größte Teil des *l*-Chinasäure-*l*-Phenyläthylamids fast rein ab. Durch 1½stündiges Erhitzen von 50 g Amid mit 250 g rauchender Salzsäure und 250 g Wasser erhält man neben Ammoniak und optisch inaktivem α-Chloräthylbenzol das *l*-Phenyläthylamin. Die Darstellung des *d*-Phenyläthylamins geschieht aus dem in den Mutterlaugen des *l*-Chinasäure-*l*-Phenyläthylamids zurückbleibenden *d*-Amids analog der *l*-Base, oder aus dem bei der Amidbildung übrigbleibenden Amin durch Überführung in das Sulfat und Auskrystallisierenlassen aus 90%igem Alkohol. Bei richtig gewähltem Verhältnis zwischen Salz und Lösungsmittel scheidet sich zuerst nur das Sulfat der überschüssigen *d*-Form ab und alle *l*-Form bleibt mit äquivalenten Mengen *d*-Form als *d,l*-Konglomerat in Lösung.

7. Spaltung durch Erhitzen des Kombinationsprodukts.

Ferner erhielt Marckwald[1]) bei zehnstündigem Erhitzen von *d,l*-Mandelsäure mit der zur Salzbildung nötigen Menge wasserfreiem Brucin im Ölbade auf 150°—160° geringe Mengen *d*-Mandelsäure. Die Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst, die Mandelsäure durch Schwefelsäure freigemacht und mit Äther extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung im Polarisationsapparate geprüft. Die Säure erwies sich als optisch aktiv. Ihre spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = +0{,}6°$. Bei Verarbeitung von 90 g Racemverbindung konnten nach völliger Reinigung einige Decigramme *d*-Mandelsäure von spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{23} = +149{,}1°$ gewonnen werden.

III. Biochemische Spaltung.

Läßt man in der Lösung einer Racemverbindung gewisse Organismen, besonders Schimmelpilze, Hefearten und Bakterien, vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, indem der betreffende Pilz die eine optisch aktive Komponente zerstört, während die andere intakt bleibt oder langsamer angegriffen wird. Dies Verhalten der Organismen ist darauf zurückzuführen, daß sie selbst aus optisch aktiven Molekülen bestehen. So zerstört der Schimmelpilz, Penicillium glaucum, in einer Lösung von traubensaurem Ammonium fast nur die rechtsdrehende Komponente, so daß schließlich Linksweinsäure übrigbleibt (Pasteur).

E. Fischer[2]) hat gezeigt, daß dieser Unterschied zweier enantiomorpher Formen auch dann zutage tritt, wenn sie nicht mit dem betreffenden lebenden Organismus, sondern mit dem im Organismus enthaltenen Enzym (nicht organisiertem Stoff) zusammengebracht werden.

[1]) Marckwald und Paul. B. *38*, 812 (1905).
[2]) E. Fischer, B. *27*, 2992 (1894).

Hauptbedingung für die praktische Ausführung der Methode ist der Besitz von Reinkulturen. Über die Bereitung von Nährlösungen, Nährgelatinen, die Sterilisation von Gefäßen und Flüssigkeiten, über die Darstellung von Reinkulturen und ihre Weiterzüchtung zur Massenkultur sei hier auf die Spezialliteratur verwiesen[1]).

Reinkulturen sind unter Umständen aus gärungsphysiologischen Instituten (Berlin, München, Wien) zu beziehen. Die Spaltversuche werden zumeist so ausgeführt, daß man pro Liter 3—5 g Racemkörper und dann noch 1 g Nährsalze, z. B. Kaliumphosphat und 0,2 g Magnesiumphosphat, löst. Bei Schimmelpilzen pflegt man noch etwas Phosphorsäure und Schwefelsäure zuzusetzen, um Bakterienwucherungen fernzuhalten. Als Aussaat dienen geringe Mengen des Organismus; derselbe muß allmählich heranwachsen und seine Spaltkraft ausüben.

Nur in wenigen Fällen hat die biochemische Spaltungsmethode praktische Bedeutung gewonnen. Wo es möglich ist, den Racemkörper durch Kombination mit optisch aktiven Verbindungen zu spalten, wird man dies meist bevorzugen, schon deshalb, weil man nach dieser Methode die beiden Antipoden erhält, während bei einer biochemischen Spaltung der eine der beiden Antipoden verloren geht. Geht man von Racemkörpern natürlich vorkommender Verbindungen aus, so erhält man in der Regel die Komponente, die sich in der Natur nicht vorfindet. So gewinnt man bei der Spaltung von *d, l*-Alanin durch Hefe den optischen Antipoden der natürlichen Aminosäure: das *l*-Alanin. Dieses ist nun aber gerade zum synthetischen Aufbau solcher Polypeptide geeignet, die den *d*-Alanylrest enthalten, weil aus *l*-Alanin infolge einer „Waldenschen Umkehrung" bei Behandlung mit Nitrosylbromid eine optisch aktive *α*-Brompropionsäure entsteht, deren Chlorid bei der Kuppelung mit anderen Aminosäuren Derivate des *d*-Alanin liefert[2]). Da die Gewinnung von *l*-Alanin durch Spaltung der Benzoylverbindung umständlich auszuführen ist, so wendet man hier mit Vorteil die gute Resultate liefernde biochemische Methode an. Man verfährt nach der Vorschrift von F. Ehrlich[3]).

10 g racemisches Alanin werden mit 300 g Zucker in 2 ½ l Leitungswasser gelöst und ohne jede Sterilisation 150 g frische Preßhefe eingetragen. Die anfangs stürmisch verlaufende Gärung ist am 3. Tage beendet. Das Filtrat wird eingedampft, wobei Krystallisation eintritt. Die Ausbeute ist etwa 65% der Theorie.

Zum Schluß seien noch die durch biochemische Spaltung erhaltenen aktiven Körper tabellarisch zusammengestellt[4]).

---

[1]) Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle in dem Gärungsgewerbe; Wehmer, Beiträge z. Kenntnis einheimischer Pilze, Heft I—III; Zopf, Die Pilze.

[2]) E. Fischer und O. Warburg, A. *340*, 160 (1905); E. Fischer, B. *40*, 491 (1907); vgl. auch E. Fischer und H. Scheibler, B. *41*, 2891 (1908).

[3]) F. Ehrlich, Bi. Z. *1*, 8 (1906).

[4]) Ergänzte Zusammenstellung nach Winther, B. *28*, 3022 (1896).

Erhaltene Antipoden	Pilz	Literatur
l-Methyläthylcarbinol	Penicillium glaucum	A. Combes et J. A. Le Bel Bl. [3] *7*, 552, [3] *9*, 676 (1893).
l-Methyl-*n*-propylcarbinol		J. A. Le Bel C.r. *89*, 312 (1897).
l-Methylbutylcarbinol		A. Combes et J. A. Le Bel Bl. [3] *7*, 552 (1892).
d-Äthylpropylcarbinol	Penicillium glaucum	A. Combes et J. A. Le Bel Bl. [3] *7*, 551 (1892).
d-Methyl-*n*-Amylcarbinol	Bakterium (ohne Angabe der Gattung)	J. A. Le Bel Bl. [3] *9*, 677 (1893).
d-Amylalkohol	Schimmelpilze (ohne Angabe der Gattung)	J. A. Le Bel C. r. *87*, 213 (1878).
l-α-Propylenglykol	Schimmelpilze ohne besond. Angabe d. Gattg.	J.A. Le Bel Bl. [3] 9, 678 (1893).
l-Glukose	Hefe	E. Fischer, B. *23*, 2621 (1890).
l-Mannose		E. Fischer B. *23*, 382 (1890).
l-Galaktose		E. Fischer u. J. Hertz B. *25*, 1259 (1892).
l-Fruktose		E. Fischer B. *23*, 389 (1890).
d-Milchsäure	Penicillium glaucum	J. Lewkowitsch B. *16*, 2720 (1883).
l-Glycerinsäure	Penicillium glaucum	J. Lewkowitsch B. *16*, 2720 (1883).
d-Glycerinsäure	Bacillus ethaceticus	P. F. Frankland u. W. Frew Soc. *59*, 96 (1891).
l-Weinsäure	Penicillium glaucum	L. Pasteur C. r. *46*, 615 (1858); *51*, 298 (1860).
d-Weinsäure	Schizomycetes (spec. ?)	J. Lewkowitsch B. *16*, 1572.
d-Äthoxylbernsteinsäure	Penicillium glaucum	T. Purdie u. J. W. Walker Soc. *63*, 229 (1893).
d-Mandelsäure	Penicillium glaucum	J. Lewkowitsch B. *15*, 1505 (1882).
l-Mandelsäure	Schizomycetes (spec. ?)	J. Lewkowitsch B. *16*, 1568 (1883).
d-Zimtsäuredichlorid	Aspergillus fumigatus	A. Stavenhagen u. H. Finkenbeiner B. *27*, 457 (1894).

Erhaltene Antipoden	Pilz	Literatur
l-Alanin	Hefe	F. Ehrlich, Bi. Z. *1*, 8 (1906).
d-Serin	Hefe	,, Bi. Z. *8*, 464 (1908).
l-Valin	Hefe	,, Bi. Z. *1*, 8 (1906); *8*, 438 (1908).
l-α-Amino-methyl-äthyl-essigsäure	Hefe	,, Bi. Z. *8*, 438 (1908).
d-Leucin	Hefe	Schulze, B. *24*, 671 (1891); E. Schulze u. Likiernik, H. *17*, 518 (1893); F. Ehrlich, Bi Z. *1*, 8 (1906).
l-Isoleucin	Hefe	F. Ehrlich, Bi. Z. *63*, 379 (1914).
l-Aminophenylessigsäure	Hefe	,, Bi. Z. *8*, 438 (1908).
d-Phenylalanin	Hefe	,, Bi. Z. *8*, 438 (1908).
d-Asparaginsäure	Schimmelpilze ohne besond. Angabe d. Gattg.	Engel C. r. *106*, 1734 (1888).
l-Glutaminsäure	Penicillium glaucum	Schulze und Boßhard Ph. Ch. *10*, 143 (1894).
	Hefe	F. Ehrlich, Bi. Z. *63*, 379 (1914).
d-Histidin	Hefe	F. Ehrlich, Bi. Z. **63**, 379 (1914).
Isobutylpropyläthyl-methyl-ammonium-chlorid	Penicillium glaucum	J. A. Le Bel B. *33*, 1003 (1900).

Elekrochemische Methoden

bearbeitet von

Prof. Dr. K. Arndt,

Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 3 Abbildungen.

Die Elektrochemie organischer Verbindungen hat mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß deren Mehrzahl den Strom wenig oder gar nicht leitet. Das gilt auch von den organischen Säuren, deren Alkalisalze jedoch in wäßriger Lösung gute Leiter sind. Indirekt kann man viele organische Stoffe elektrochemisch umwandeln, indem man sie in die Lösung eines Elektrolyten, z. B. Sodalösung oder verdünnte Schwefelsäure, einträgt und den Strom zwischen unlöslichen Elektroden, z. B. Platinblechen, durch die Flüssigkeit schickt. Dann wird an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff frei; der kathodische Wasserstoff kann zur Reduktion von geeigneten organischen Verbindungen dienen, der anodische Sauerstoff zur Oxydation benutzt werden. Besonders die elektrochemische Reduktion hat ausgedehnte Anwendung gefunden und sich in vielen Fällen als eine brauchbare Methode erwiesen.

Als Literatur ist in erster Linie das Buch von A. Moser, „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie“ (Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 36), Halle 1910, ferner das Werk von F. Förster, „Elektrochemie wäßriger Lösungen“, 2. Aufl., Leipzig 1915, und als praktische Anleitung die „Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate“ von K. Elbs und das „Elektrochemische Praktikum“ von E. Müller zu nennen. Über die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper ist eine Sonderschrift von K. Brand in der Ahrensschen Sammlung chemischer und chemischtechnischer Vorträge, Stuttgart 1908, erschienen.

Als Stromquelle dienen am besten Akkumulatoren, die von der Lichtleitung aus geladen werden, indem man Glühlampen als Widerstand vorschaltet. Im allgemeinen wird für die Elektrolysen eine Badspannung über 10 Volt nicht erforderlich sein, es genügen also meist fünf hintereinandergeschaltete Akkumulatoren, deren Kapazität man nicht zu klein wählen sollte. Man sorge dafür, daß die Akkumulatoren nicht zu weit entladen werden und nicht ungeladen stehen bleiben, weil sonst ihre Lebensdauer arg verkürzt wird.

Auch unbenutzte Batterien müssen in bestimmten Zeiträumen, z. B. allmonatlich, aufgeladen werden. Man richte sich in allen Einzelheiten der

Behandlung genau nach der von der liefernden Akkumulatorenfabrik gegebenen Vorschrift[1])! Das lästige Hochklettern der Säure zu den Anschlußklemmen kann man verhindern, indem man den betreffenden Bleistreifen mit einem dicken, nicht sauer werdenden Fette, z. B. Vaselin, bestreicht.

Von der Lichtleitung direkt kann man den Elektrolysierstrom entnehmen, wenn man Glühlampen vorschaltet. Glühlampenwiderstände stellt man her, indem man eine Anzahl von Lampenfassungen auf einem Brett befestigt und alle Lampen parallel schaltet; indem man mehr oder weniger Lampen aus ihren Fassungen herausschraubt, kann man die Stromstärke ändern.

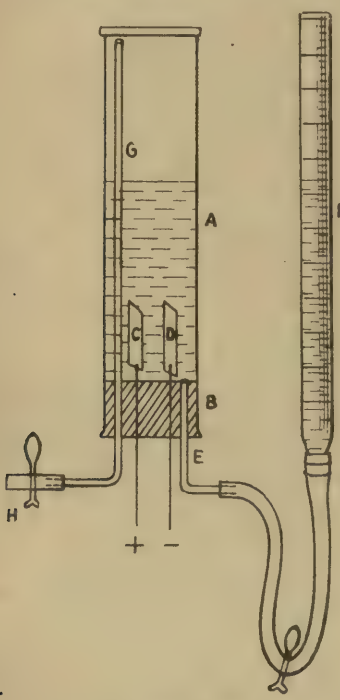


Abb. 16.

Wenn man mehr Geld zur Verfügung hat, so wird man statt der Glühlampen lieber einen Vorschaltwiderstand aus Silit oder einem anderen geeigneten Material beschaffen.

Um den von Akkumulatoren gelieferten Strom zu regeln, bedient man sich zweckmäßig eines Regulierungswiderstandes aus Metall. In bequemer Form werden diese Widerstände z. B. von Ruhstrat in Göttingen geliefert.

Zum Messen der Stromstärke dient ein technisches Amperemeter. Man wähle seine Teilung so, daß die am häufigsten gebrauchte Stromstärke etwa in der Mitte der Teilung liegt, weil dort die Ablesung am genauesten ist. Von Zeit zu Zeit vergleiche man die Angaben des Amperemeters mit einem Normalinstrument oder mit einem Knallgascoulometer (Abb. 16); das letztere kann man sich unter Benutzung einer Bürette leicht selbst anfertigen (Füllung: starke Kalilauge; Elektroden: Nickelbleche)

A ist ein cylindrisches Glasgefäß, dessen nach unten gekehrte Öffnung mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen *B* verschlossen ist. Durch zwei der Bohrungen gehen die Drähte zu den Nickelelektroden *C* und *D*, durch die dritte Bohrung ein kurzes Glasrohr *E*, da durch einen längeren Gummischlauch mit dem Bürettenrohr *F* verbunden ist. Durch die vierte Bohrung des Stopfens geht das lange Glasrohr *G*, das unten mit einem Stückchen Gummischlauch versehen und durch den Quetschhahn *H* verschlossen wird. Das Ganze ist mit einem schweren Stativ mit zwei Armen eingespannt. Vor Beginn einer Messung öffnet man den Hahn *H* und stellt durch Heben der Bürette den Flüssigkeitsspiegel in ihr auf den Nullpunkt der Kubikzentimeterteilung ein. Dann schließt man den Quetschhahn *H*, läßt den Strom eine bestimmte Anzahl von Sekunden durch die Kalilauge gehen und liest darauf, indem man *F* mit *A* ins Niveau stellt, ab, um wieviel Kubikzentimeter die Flüssigkeit in der Bürette gestiegen ist. Die abgelesene Anzahl Kubikzentimeter gibt an, wieviel Kubikzentimeter Knallgas durch den Strom im Zersetzungsgefäß entwickelt sind. Man muß nun noch das Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck umrechnen. Eine Amperеminute gibt 10,44 ccm Knallgas. Aus der gefundenen Menge Knallgas und der an der Uhr abgelesenen Dauer des Stromschlusses berechnet man die

[1]) Empfehlend sei genannt das Büchlein „Die Krankheiten des stationären elektrischen Bleiakkumulators" von F. E. Kretzschmar, München u. Berlin (R. Oldenburg) 1912.

Stärke des Stromes und vergleicht die so gefundene Zahl mit der Angabe des gleichzeitig eingeschaltenen Amperemeters. Indem man durch einen Regulierungswiderstand die Stromstärke zweckmäßig ändert, kann man so die Teilung des Amperemeters an verschiedenen Stellen prüfen.

Die Kalilauge soll frei von Chlorid sein.

Um die Strommenge (Amperesekunden) zu messen, die in eine Elektrolyse hineingeschickt wurde, schaltet man ein Coulometer (ungenauer „Voltameter" genannt) in den Kreis des Elektrolysierstromes. Um größere Strommengen genau zu messen, benutzt man ein Silber- oder Kupfercoulometer. Man stellt sich ein sehr brauchbares Kupfercoulometer leicht her, indem man in einen rechteckigen Glastrog zwei durch einen angelöteten Kupferdrahtbügel verbundene dicke Kupferbleche einsetzt und zwischen sie ein dünnes, genau gewogenes Kupferblech einhängt (Abb. 17); der Trog wird mit einer Kupfervitriollösung gefüllt, die im Liter 125 g $CuSO_4$, 5 H_2O, außerdem 50 g H_2SO_4 und 50 g Alkohol enthält (Öttelsche Lösung). Die beiden parallel geschalteten dickeren Bleche werden mit dem positiven Pol, das dünne Blech mit dem negativen Pol verbunden. Nach Beendigung der Elektrolyse hebt man das dünne Blech heraus, spült es mit Wasser und dann mit Alkohol ab, trocknet es durch vorsichtiges Bewegen hoch über einer Bunsenflamme und wägt das auf ihm durch den Strom abgeschiedene Kupfer. Eine Amperestunde scheidet 1,186 g Kupfer ab.

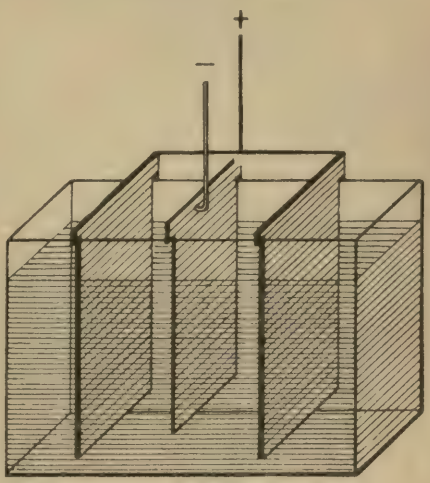


Abb. 17.

Nicht unbedingt nötig, aber doch sehr wünschenswert ist ein Voltmeter, um die Spannung des Stromes zu messen. Sehr empfehlenswert ist es, ein Präzisionsvoltmeter (z. B. von Siemens & Halske) zu beschaffen das mit Hilfe eines Normalwiderstandes, der in den Stromkreis der Elektrolyse eingeschaltet und an dessen Enden das Voltmeter angelegt wird, auch zur Messung der Stromstärke dienen kann. Für genauere Untersuchungen ist es von Wert, nicht nur den gesamten Spannungsabfall zwischen den Elektroden (die „Badspannung"), sondern auch den Potentialabfall zwischen Kathode und Flüssigkeit bzw. Anode und Flüssigkeit gesondert zu bestimmen. Hierzu ist eine „Normalelektrode" nötig. Anleitung zu derartigen Messungen findet man in „Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen", 3. Aufl., Leipzig 1908, und in dem „Handbuch der Physikalisch-chemischen Technik" von K. Arndt, Stuttgart 1915.

Als Leitungsdraht für die nötigen Verbindungen zwischen Batterie, Elektrolysierzelle, Regulierwiderstand und Meßinstrumenten genügt im allgemeinen zweifach mit Baumwolle umsponnener, 1 mm dicker Kupferdraht. Mit Gummi umpreßter Draht isoliert zwar vollkommener, ist aber auch teuerer und verträgt keine Überlastung. der Gummiüberzug wird allmählich brüchig. Kleine Schäden in der Isolierung kann man durch Umwickeln mit „Isolierband" überdecken. Bei größeren Schäden nehme man lieber neuen Draht.

Grundsätzlich halte man alle Kontaktstellen (Drahtenden, Klemmen) peinlich sauber; sind sie oxydiert, so reibe man sie mit Schmirgelpapier blank. Grünspanige Klemmen reinigt man, indem man sie in wäßriges Ammoniak einlegt, dann mit Wasser abspült und sorgfältig trocknet. Ein Überzug von Paraffinöl schützt die Metallteile gut gegen chemische Angriffe.

Um + und —Pol voneinander zu unterscheiden, dient am bequemsten „Polreagenzpapier" (mit Chlornatrium und Phenolphthalein beladenes Papier); drückt man die Enden der beiden fraglichen Leitungen auf das angefeuchtete Papier, so erscheint am —Pol ein roter Fleck.

Als Material für die Elektroden kommen in erster Linie Platin (Platiniridium), Nickel, Eisen, Kupfer, Blei und Kohle in Betracht. Platin und besonders Platiniridium ist am haltbarsten, freilich auch am kostspieligsten, selbst wenn man es in Form von Folie oder Drahtnetz anwendet. In stark sauren Lösungen kann Kupfer als Kathode dienen, in stark alkalischen ist Nickel als Kathode und Anode sehr zu empfehlen. Kohle (auch Graphit) als Anode wird, wenn sich bei der Elektrolyse Sauerstoff entwickelt, rasch angegriffen und zerbröckelt. Blei ist als Anode brauchbar, wenn es sich während der Elektrolyse mit Bleisuperoxyd bekleidet, z. B. in Schwefelsäure bis zur Dichte 1,6 aufwärts. Die Wahl des Elektrodenmaterials wird nicht nur durch die Rücksicht auf Haltbarkeit, sondern auch von Fall zu Fall, wie wir sehen werden, durch die besonderen Bedingungen der Elektrolyse bestimmt.

Um Verarmungserscheinungen an den Elektroden zu verhindern, d. h. zu verhüten, daß der durch den elektrischen Strom angegriffene Stoff in der Nähe der Elektrode durch die Elektrolyse rascher aufgebraucht wird, als er aus der übrigen Lösung herzudiffundiert, sucht man seine Zuwanderung möglichst zu erleichtern, indem man die Elektroden durchlöchert oder Drahtnetz verwendet, den Flüssigkeitsquerschnitt nicht zu schmal macht und die Lösung rührt, was oft schon einigermaßen durch Gasblasen besorgt wird, die an der Elektrode emporsteigen.

Ist es nötig, den Kathodenraum vom Anodenraum zu trennen, damit sich nicht die chemischen Vorgänge an der Kathode und an der Anode gegenseitig stören, so führt man ein Diaphragma ein. In den einfachsten Fällen, z. B. bei der Jodoformdarstellung, kann man dazu Pergamentpapier nehmen; gewöhnlich verwendet man eine Tonzelle. Besonders empfehlenswert sind die Tonzellen, die von der Berliner Staatl. Porzellanmanufaktur geliefert werden.

Wenn man eine Elektrolyse nach einer gegebenen Vorschrift ausführt, befolge man die Angaben in bezug auf Zusammensetzung der Lösung, Strom, Temperatur usw. auf das genaueste, da die Vernachlässigung scheinbar unwichtiger Einzelheiten oft den ganzen Erfolg vereiteln kann.

Kommt es auf die Temperatur bei der Elektrolyse an, so halte man ständig ein Thermometer im Bade und achte darauf, daß man die Temperatur an der richtigen Stelle mißt, d. h. bei der Elektrode, an der sich die gewünschte chemische Umwandlung vollzieht. Bei mangelhaftem Ausgleich können an verschiedenen Stellen des Elektrolyten große Temperaturunterschiede herrschen. Soll die Temperatur niedrig gehalten werden, was bei hoher Stromstärke in schlecht leitendem Bade wegen der großen, durch den Strom erzeugten Wärmemenge nicht leicht zu erfüllen ist, so stellt man das Elektrolysiergefäß (das in diesem Falle möglichst dünnwandig sein soll) in fließendes

kaltes Wasser oder legt eine Kühlschlange ein oder tut beides. Unter Umständen kann man gleich als Elektrode eine bleierne Kühlschlange nehmen.

Auf das Ergebnis der Elektrolyse hat in den meisten Fällen die Stromdichte großen Einfluß, d. h. die Stromstärke, geteilt durch die wirksame Oberfläche der Elektrode. Man mißt die Stromdichte in Ampere auf den Quadratdezimeter und bezeichnet sie mit dem Buchstaben D, und zwar mit D_K die Stromdichte auf der Kathode und mit D_A auf der Anode. Z. B. bedeutet $D_K = 10$ eine Stromstärke von 10 Amp. auf den Quadratdezimeter Kathodenfläche; benutzen wir als Kathode ein Platinblech von 5 cm Länge und 6 cm Breite, also $5 \times 6 = 30$ Quadratzentimeter $= 0{,}3$ Quadratdezimeter Oberfläche, so haben wir in diesem Falle die Stromstärek $10 \times 0{,}3 = 3$ Amp. anzuwenden. Ist die betreffende Elektrode doppelseitig beansprucht, wie z. B. die Kathode beim Kupfercoulometer, so sind naturgemäß auch bei der Berechnung der Stromdichte beide Seiten der Elektrode zu zählen. Bei dieser Anordnung hätte also das oben erwähnte Platinblech 0,6 Quadratdezimeter wirksamer Oberfläche, und die vorgeschriebene Stromstärke wäre 6 Ampere. Bei durchlochten Platten und bei Drahtnetzen kann man ohne Nachteil so rechnen, als wenn die Elektrodenfläche nicht durchbrochen wäre.

Abb. 18.

Unter Stromausbeute versteht man das Verhältnis der tatsächlich bei der Elektrolyse gewonnenen Menge des beabsichtigten Reaktionsproduktes zu der theoretischen Menge, die aus der aufgewandten Anzahl Amperestunden nach dem Faradayschen Gesetz berechnet werden kann. Zur Abscheidung von 1 Grammäquivalent sind nach diesem Gesetz 96500 Amperesekunden oder 26,8 Amperestunden aufzuwenden. Wegen störender Nebenvorgänge ist zumeist die Stromausbeute viel geringer als 100% und die Zahl der verbrauchten Amperestunden bedeutend größer als die berechnete Menge. Die für eine Elektrolyse aufgewandte elektrische Energie wird durch das Produkt Amperestunden mal Badspannung dargestellt und, da Voltampere = Watt, in Wattstunden angegeben.

Entstehen während der Elektrolyse als Nebenprodukte Wasserstoff oder Sauerstoff, so kann man mit Hilfe eines Knallgascoulometers die in irgendeinem Zeitpunkte vorhandene Stromausbeute feststellen und so die Elektrolyse in ihrem Verlaufe überwachen. Man verschließt zu diesem Zwecke die Elektrolysierzelle gasdicht mit einem Gummistopfen, der außer von den Stromzuleitungen von einem Gasableitungsrohr durchsetzt wird. Man schaltet ferner in den Kreis des Elektrolysierstromes außer der Zelle vorübergehend noch ein Knallgascoulometer und vergleicht das aus der Zelle während dieses Stromschlusses entwickelte und unter einer Glocke aufgefangene Gas mit der im Coulometer gleichzeitig erhaltenen Gasmenge. Zu diesem Zwecke führt man das aus der Zelle entwickelte Gasgemisch in eine Hempelsche

Bürette über und bestimmt in ihm gasanalytisch den Sauerstoffgehalt; zieht man diesen Sauerstoff ab, so erhält man den im Gemisch enthaltenen Wasserstoff. Diese so ermittelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen vergleicht man mit den im Coulometer gleichzeitig entwickelten Mengen Knallgas[1]), das bekanntlich zu zwei Drittel aus Wasserstoff, zu einem Drittel aus Sauerstoff besteht, und berechnet daraus den Verlust an Strom.

Sehr lehrreich ist das Beispiel, das Förster in seinem oben erwähnten Buche für diese Berechnungsweise gibt: Es soll ein Oxydationsversuch hergestellt werden; dieses an der Anode durch den Strom gebildete Produkt kann durch den an der Kathode entwickelten Wasserstoff wieder reduziert werden. Etwa eine Minute lang (wie leicht zu sehen, braucht die Zeit nicht gemessen zu werden) werde ein Knallgascoulometer in den Strom eingeschaltet und genau die gleiche Zeit das im Coulometer und das in der Zelle entwickelte Gas getrennt voneinander gesammelt. Es seien 42,5 ccm Zellengas aufgefangen worden[2]), in denen man durch Gasanalyse (am bequemsten durch Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, die sich in Berührung mit metallischem Kupfer selbst wieder verjüngt) 5,7 ccm Sauerstoff findet; das Zellengas enthält also 5,7 ccm Sauerstoff und 42,5 — 5,7 = 36,8 ccm Wasserstoff. Die 60,0 ccm Knallgas, die gleichzeitig im Coulometer entwickelt wurden, enthalten 40,0 ccm Wasserstoff und 20,0 ccm Sauerstoff. Es fehlen demnach im Zellengase 40,0 — 36,0 = 3,2 ccm Wasserstoff, die also zur Reduktion verbraucht sind, das sind $\frac{3{,}2}{40} \cdot 100 = 8\%$ Verlust.

Sauerstoff hätte im Zellengase gar nicht auftreten dürfen, wenn aller an der Anode entwickelte Sauerstoff zur Oxydation verbraucht wäre; die tatsächlich gefundenen 5,7 ccm Sauerstoff bedeuten einen Verlust von $\frac{5{,}7}{20{,}0} \cdot 100 = 28{,}5\%$. Der Gesamtverlust beträgt also $8 + 28{,}5 = 36{,}5\%$ und die Stromausbeute demnach nur **63,5** % des theoretischen Wertes.

Zersetzt man eine alkalische oder eine saure Lösung durch den elektrischen Strom, so werden an der Kathode Wasserstoffionen, an der Anode Hydroxylionen entladen. An der Kathode wird Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff frei und entweicht als Gas, wenn er nicht sofort von anderen Stoffen in Beschlag genommen wird. Durch Änderung der Stromdichte kann man die Menge des auf einer bestimmten Fläche entstehenden Wasserstoffes bzw. Sauer-

[1]) Man braucht für das Knallgas keine besondere Bürette, sondern kann es auch in einer weiten Glocke auffangen und nachträglich in der Hempelschen Bürette messen. Recht zweckmäßig ist für diese Messungen die in Abb. 18 (S. 877) dargestellte Anordnung. In einer flachen, mit Wasser gefüllten Glasschale hängen dicht nebeneinander zwei Glasglocken, deren Hals in ein Capillarrohr ausläuft; auf dem Capillarrohr sitzt ein Stück Capillarschlauch, das durch einen kräftigen Quetschhahn verschlossen wird. Unter die Glocken lassen sich die Enden zweier gebogener Glasrohre schieben, von denen das eine mit der Zelle, das andere mit dem Knallgasentwickler verbunden ist. Beide Rohre sind durch dicke Drähte derart miteinander verbunden, daß man beide Enden im gleichen Augenblick unter die Glocken bringen und wieder gleichzeitig ausrücken kann. Zuvor füllt man beide Glocken bis über die Quetschhähne mit Wasser.

[2]) Damit sich keine Luft den Zellengasen beimengt, muß man alle Luft entweder durch Flüssigkeit verdrängen oder durch die elektrolytisch entwickelten Gase austreiben, bevor man die Zellengase auffängt.

stoffes beliebig abmessen. Durch Änderung der Spannung kann man die Energie der reduzierenden bzw. oxydierenden Wirkung in gewissen Grenzen regeln.

Die zwischen den Elektroden mit dem Voltmeter gemessene Spannung (Potentialdifferenz) setzt sich aus zwei Teilen zusammen; der eine wird von der Leitfähigkeit des Bades und der Stärke des durchgeleiteten Stromes (nach dem Ohmschen Gesetze) bestimmt, der andere Teil ist von den Abmessungen des Bades unabhängig und gibt ein Maß der elektrischen Energie, die zur Entladung der Kationen und Anionen der Elektrolyten aufgewendet werden muß. Diese Zersetzungsspannung ist die Differenz von Kathodenpotential und Anodenpotential.

Um an der Kathode Wasserstoffionen und an der Anode Sauerstoffionen zu entladen, ist nach der Theorie eine Spannung von etwa 1,2 Volt erforderlich. Um gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff zu entwickeln, ist aber im allgemeinen eine weit höhere Spannung nötig. Diese Spannung hängt von dem Elektrodenmaterial ab. Zwischen Elektroden aus glattem Platin lassen sich Gasblasen erst bei etwa 1,7 Volt sehen; besteht die Kathode aus Blei, so ist diese Spannung noch um 0,4 Volt höher, bei einer Quecksilberkathode sogar um etwa ½ Volt größer als an glattem Platin. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Überspannung". Auch durch die äußere Beschaffenheit der Elektrode, ob matt oder glänzend, wird die Spannung beeinflußt. An platiniertem Platin ist die kathodische „Überspannung" sehr klein. Die Überspannung nimmt mit der Stromdichte zu.

Auch bei der Sauerstoffentwicklung an der Anode macht sich eine solche Überspannung geltend. Am kleinsten ist das zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff nötige Anodenpotential an einer Nickelanode, besonders dann, wenn sie mit schwammigem Nickel bedeckt ist; an Eisen und platiniertem Platin beträgt die anodische Überspannung 0,2 Volt, an glattem Platin etwa 0,5 Volt.

Indem man eine Metall mit hoher Überspannung als Elektrode verwendet, vermehrt man die verfügbare Energie der Reduktion bzw. Oxydation erheblich.

Die Reaktion zwischen dem an der Kathode entladenen Wasserstoff und dem zu reduzierenden Körper verläuft im allgemeinen nicht augenblicklich, sondern mit endlicher Geschwindigkeit. Durch Erhöhung des Kathodenpotentials wird die Geschwindigkeit dieser Umsetzung gesteigert. Entsprechendes gilt für die Oxydation an der Anode.

Gehört der Reduktionsvorgang in die theoretisch besonders wichtige Klasse der umkehrbaren Vorgänge, d. h. kann er, je nach den äußeren Bedingungen, in der einen oder der anderen Richtung der Reaktionsgleichung verlaufen, so stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen dem zu rezudierenden Stoffe und seinem Reduktionsprodukte. Dies ist z. B. der Fall zwischen Chinon und Hydrochinon. Nach dem „Massenwirkungsgesetz" ist das Gleichgewicht der unverkehrbaren Reaktion:

$$C_6H_4O_2 + 2\,H = C_6H_4(OH)_2$$

bei konstanter Temperatur durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[C_6H_4O_2]\cdot[H]^2} = \text{konstans};$$

hier bezeichnen $[C_6H_4(OH)_2]$ und $[C_6H_4O_2]$ die Konzentrationen von Hydrochinon und von Chinon in Grammolekülen auf den Liter Lösung und [H] entsprechend die Konzentration der Wasserstoffionen.

Dieses Streben nach einer bestimmten Gleichgewichtslage äußert sich elektrochemisch in der Art, daß ein in die Lösung tauchendes Platinblech ein bestimmtes Potential erhält, das z. B. für gleiche Konzentrationen von Chinon und Hydrochinon in alkoholisch-wäßriger 0,8 normal-schwefelsaurer Lösung von Haber[1]) zu $\varepsilon = -0{,}74$ Volt gefunden wurde.

Erst wenn man das Kathodenpotential über dieses Eigenpotential, das der Elektrode in dem betreffenden Elektrolyten zukommt, steigert, kann die Reduktion beginnen; sie wird aber erst bei einer weiteren Steigerung der Spannung erheblicher, da zunächst nur ein schwacher Strom durch den Elektrolyten geht, dessen Stärke mit zunehmender Spannung wächst.

Bei nicht zu großer Stromdichte wird der Wasserstoff in dem Maße, als er durch den Strom an der Kathode entladen wird, von der reduzierbaren Substanz verbraucht; die Stromausbeute beträgt dann in Hinsicht auf den Reduktionsvorgang 100%. Ist der Strom aber so stark, daß in der Zeiteinheit mehr Wasserstoff frei wird, als sich mit der betreffenden Substanz, dem „Depolarisator", umsetzt, so entweicht ein Teil des Wasserstoffes als Gas und geht für die Reduktion verloren. Schon bei kleiner Stromdichte wird die Stromausbeute unter 100% bleiben, wenn der Depolarisator sich mit dem entstehenden Wasserstoff nur träge umsetzt. Je größer die Konzentration der reduzierbaren Substanz ist, um so leichter und rascher wird unter sonst gleichen Umständen die Reduktion vor sich gehen, um so kleinere elektrische Arbeit dazu nötig sein, was sich darin zeigt, daß mit steigender Konzentration des Depolarisators (bei konstant gehaltener Stromstärke) das Kathodenpotential sinkt.

Wie schon erwähnt, kann man durch die Wahl eines Elektrodenmaterials, an dem die Wasserstoffentwicklung hohe Überspannung erfordert, die reduzierende Wirkung energischer machen.

So gelingt es, an einer Bleikathode Substanzen zu reduzieren, die an einer Platinkathode unverändert bleiben. Auch rein chemische Wirkungen zwischen dem Metall der Kathode und der zu reduzierenden Substanz spielen hier herein. Die gute Wirkung einer Zinkkathode mag auch darauf beruhen, daß das Zink mit der betreffenden Substanz reagiert, aus der Lösung durch den Strom wieder ausgefällt wird, wieder reagiert usw. Indigo z. B., der durch Zink rein chemisch zu Indigoweiß reduziert wird, bedarf auch zu seiner elektrolytischen Reduktion einer Zinkkathode. Zur Reduktion von Kationen hat J. Tafel[2]) eine Kathode aus Cadmium (der er die Form eines von Kühlwasser durchflossenen Hohlzylinders gab) mit besonderem Erfolge benutzt.

Nicht nur die chemische Natur der Elektrode, sondern auch die Beschaffenheit ihrer Oberfläche ist wichtig; bei rauher und besonders bei schwammiger Oberfläche geht die Reduktion leichter.

Die Temperatur beeinflußt die Geschwindigkeit aller chemischen Vorgänge in hohem Grade, und zwar steigt die Geschwindigkeit meist sehr rasch mit zunehmender Temperatur. Auch die elektrolytische Reduktion (bzw. Oxydation) wird durch Erwärmung des Bades beschleunigt.

---

[1]) Haber, Z. ph. C. *47*, 304 (1904). [2]) Tafel, B. *42*, 3146 (1909).

Sind bei einem Reduktionsvorgange mehrere Reduktionsstufen möglich, so erhält man auch bei der Elektrolyse je nach den Umständen verschiedene Reduktionsprodukte, und zwar kann man öfter durch zweckmäßige Wahl der Bedingungen die Reduktionsstufe, die erreicht wird, vorher bestimmen. An einer Platinkathode wird Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reduziert, während an einer Bleikathode die Reduktion ohne Mühe bis zum Anilin weitergeht. Nicht immer aber wird die folgende Reduktionsstufe vom Strom schwerer reduziert als die vorhergehende Stufe, weil es auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ankommt. Die erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols z. B., das Nitrosobenzol C_6H_5NO, läßt sich bei gleicher Konzentration viel rascher als Nitrobenzol reduzieren; es geht schleunigst in Phenylhydroxylamin über, so daß es den Anschein hat, als wenn das Nitrobenzol direkt zu Phenylhydroxylamin reduziert würde. Aber für die Annahme, daß Nitrosobenzol als Zwischenkörper auftritt, spricht die Tatsache, daß sich stets kleine Mengen von Nitrosobenzol in der Lösung nachweisen lassen.

Durch die Gegenwart einer reduzierbaren Substanz wird die Entladung der Wasserstoffionen an der Kathode erleichtert, das Kathodenpotential wird bei Gegenwart einer solchen als „Depolarisator" wirkenden Substanz unterhalb des Potentials liegen, bei dem gasförmiger Wasserstoff entweicht. Sinkt während der Elektrolyse die Konzentration des „Depolarisators", der den Wasserstoff verzehrt, so steigt das Potential der Kathode und kann, zumal wenn der Depolarisator träge ist, über den Punkt steigen, bei dem Wasserstoffgas entwickelt wird. Je größer die Stromdichte ist, um so rascher wird an der Kathode die reduzierbare Substanz verbraucht, um so tiefer sinkt ihre Konzentration an dieser für den Reduktionsvorgang maßgebenden Stelle; das Potential steigt und Wasserstoffentwicklung setzt ein. Je leichter die Substanz sich reduzieren läßt und je besser durchgerührt wird, mit um so höherer Stromdichte wird noch gute Stromausbeute erzielt. Bei höherer Temperatur verläuft die Reduktion und auch die Diffusion rascher; also wird man unter sonst gleichen Umständen in der Wärme mit größerer Stromdichte arbeiten dürfen als in der Kälte.

Solche Stoffe, die schwer zu reduzieren sind, z. B. Ketone, bedürfen zu ihrer Reduktion einer Kathode, an der Wasserstoff mit hoher Überspannung entwickelt wird, z. B. einer Bleikathode bei hoher Stromdichte.

In sehr vielen Fällen wird das Ergebnis der Elektrolyse dadurch beeinträchtigt, daß störende chemische Vorgänge nebenherlaufen. Nicht selten zersetzt sich schon das Ausgangsmaterial in dem sauren bzw. alkalischen Elektrolyten von selber. Je größer nun die Stromdichte ist, um so rascher vollzieht sich die Reduktion[1]) und um so weniger Zeit haben die Nebenvorgänge, sich geltend zu machen.

Je größer man die Konzentration des zu reduzierenden Körpers macht und je mehr man das Volumen der Lösung beschränkt, je größer man das Verhältnis:

$$\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$$

wählt, um so glatter werden zersetzliche Substanzen sich reduzieren lassen. Den obigen Bruch hat J. Tafel mit dem Namen „Stromkonzentration"

[1]) Vorausgesetzt natürlich, daß nicht durch die höhere Stromdichte allein die Wasserstoffentwicklung gesteigert wird.

bezeichnet. Neben der Stromkonzentration ist, was nochmals betont sei, die Stromdichte von größtem Einflusse. Will man bei gegebener Stromdichte die Stromkonzentration möglichst erhöhen, so macht man den Kathodenraum (in der Richtung der Stromlinien) recht schmal.

Erleidet das Erzeugnis der elektrolytischen Reduktion schädliche chemische Umwandlungen, so kann hohe Stromkonzentration und Stromdichte mehr schaden als nützen, weil die Geschwindigkeit solcher Umwandlung gerade mit der Konzentration des Reduktionsproduktes ansteigt. Z. B. lagert sich das bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ in saurer Lösung zunächst entstehende Benzpinakon $(C_6H_5)_2 = C(OH)\ C(OH) = (C_6H_5)_2$, wenn man mit hoher Stromdichte arbeitet, rasch in Benzpinakolin $(C_6H_5)_3 = C — CO — C_6H_5$ um; bei niedriger Stromdichte wird dagegen das Pinakon, weil seine Konzentration klein ist, nicht so rasch umgeformt, und der Strom hat Zeit, es zu Benzhydrol $(C_6H_5)_2 = CH(OH)$ weiter zu reduzieren.

Auch durch Kühlung kann man die Geschwindigkeit chemischer Nebenvorgänge herabmindern.

Um zu verhüten, daß das durch den Strom an der Kathode erzeugte Reduktionsprodukt an der Anode wieder oxydiert werde, trennt man Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma: man schließt die Kathoden- bzw. Anodenflüssigkeit in eine Tonzelle ein. In den Anodenraum bringt man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, und zwar im allgemeinen eine Säure oder ein Alkali, je nachdem die Kathodenflüssigkeit sauer oder alkalisch ist.

Will man ohne Diaphragma arbeiten, weil dieses durch Erhöhung des Widerstandes, Kataphorese von Flüssigkeit usw. Unbequemlichkeiten mit sich bringt, so kann man durch Verkleinerung der Anode (z. B. indem man einen Platindraht als Anode benutzt) die Oxydation verringern. Umgekehrt wird durch Verkleinerung der Kathodenfläche die Reduktion zurückgedrängt; im gleichen Sinn wirkt ein kleiner Zusatz von Chromat zum Elektrolyten, indem die Kathode mit einer unsichtbaren Schutzhaut umkleidet wird.

Anwendung der Elektrolyse auf einzelne Fälle:

a) Reduktion.

Nachdem wir im obigen die allgemeinen Bedingungen für die Elektrolyse organischer Verbindungen erörtert haben, wollen wir im folgenden einzelne wichtige Fälle näher besprechen. Die elektrolytische Reduktion ist besonders auf Nitrokörper und auf Carbonylverbindungen angewandt worden.

1. Bei der elektrolytischen Reduktion von aromatischen Nitrokörpern kann man erhalten: Nitrosoverbindungen, Aminophenole und Hydroxylamine, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper bzw. Benzidine, Aminoverbindungen. Sehr eingehend ist die Reduktion des Nitrobenzols studiert worden. Nach der Theorie von Haber ist nur Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin und Anilin das direkte Produkt der Elektrolyse, die anderen Verbindungen entstehen durch sekundäre Umwandlungen.

Zunächst entsteht an der Kathode Nitrosobenzol C_6H_5NO, das durch den Strom dann rasch weiter zu Phenyl-Hydroxylamin $C_6H_5NH(OH)$ reduziert wird (vgl. S. 884), das in mäßig saurer Lösung ziemlich beständig ist. Der Übergang vom Hydroxylamin zum Amin ist weit schwieriger; an einer Platinkathode gelingt diese Reaktion kaum, wohl aber einer Bleikathode:

denn um zum Anilin zu gelangen, ist hohe Überspannung nötig. Besonders wirksam ist eine mit schwammigem Zinn oder Kupfer bekleidete Kathode. Einen solchen Überzug kann man durch den Strom selbst auf der Kathode erzeugen, indem man dem Elektrolyten etwas Zinnchlorür oder Kupfersulfat zusetzt.

Vorschrift zur **Anilin**darstellung: Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst und dann emulgiert in 250 ccm Wasser, dem 22 g HCl und 1 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ zugesetzt sind. Anodenlösung: in Tonzelle 9%ige Schwefelsäure. Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech. $D_K = 10 - 12$[1]). Temperatur: 20—40°. Stromausbeute: 80%.

In alkalischen Elektrolyten kann man Anilin aus Nitrobenzol bei 80—100° an einer Kupferkathode mit guter Ausbeute herstellen.

In saurer Lösung setzt sich das Phenylhydroxylamin langsam, in alkalischer Lösung rasch mit dem ersten Reduktionsprodukt, dem Nitrosobenzol, das an der Kathode immer von neuem entsteht, zu Azoxybenzol um[2]):

$$C_6H_5NH(OH) + C_6H_5NO = C_6H_5N - N \cdot C_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Benutzt man z. B. wäßrige Natronlauge als Elektrolyten, Nickeldrahtnetz als Kathode, erhält das Nitrobenzol, das sich in der wäßrigen Flüssigkeit nur sehr wenig löst, durch kräftiges Rühren in der Schwebe und sorgt, daß die Temperatur nicht über 90° steigt, so scheidet sich Azoxybenzol mit fast theoretischer Stromausbeute aus.

Darstellung von **Azoxybenzol:** Kathodenflüssigkeit in Tonzelle: 30 g Nitrobenzol, 240 g Natronlauge von 2,5%. Anodenflüssigkeit: Natriumsulfatlösung, mit etwas Schwefelsäure angesäuert. $D_K = 5 - 7$. Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech. Nach 20—21 Amperestunden unterbricht man die Elektrolyse, gießt den Inhalt der Tonzelle in einen Kolben und destilliert eine halbe Stunde mit Wasserdampf, wobei neben etwas Nitrobenzol und Anilin auch ein wenig Azoxybenzol übergeht. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach dem Waschen mit kaltem Wasser und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Azoxybenzol über 60%.

Während in wäßriger Natronlauge das Azoxybenzol wenig löslich ist und sich deshalb durch Ausscheiden weiteren Angriffen entzieht, wird es in alkoholisch-alkalischer Lösung, in der es sich zu höheren Konzentrationen anreichert, durch den Strom weiter reduziert[3]). Zunächst entsteht Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$ und dann aus diesem Hydrasabenzol $C_6H_5NH - NHC_6H_5$, das aber seinerseits mit dem Luftsauerstoff und mit noch unverändertem Nitrobenzol wieder Azoxybenzol zurückbildet. Damit nicht unerwünschte Nebenvorgänge, z. B. Kondensationen, eintreten, darf die Lösung nicht zu stark alkalisch sein; man setzt deshalb keine Natronlauge, sondern Natriumacetat zu, das bei der Elektrolyse an der Kathode genügend freies Alkali liefert.

Darstellung von **Azobenzol:** Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel frei bleibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech. Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrobenzol, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 200 ccm

[1]) Wenn die Stromdichte an der anderen Elektrode nicht besonders angegeben ist, so kommt es auf sie nicht an.

[2]) Das Phenylhydroxylamin selber kann man gewinnen, wenn man in ganz schwach saurer Lösung arbeitet (verdünnte Essigsäure und Natriumacetat). K. Brand, B. *38*, 3076 (1905); ausführliches Referat von Elbs, Z. El. *12*, 686 (1906).

[3]) Solche Azoverbindungen, die sich in Alkohol nur wenig lösen, z. B. Azoxyanisol, werden wegen ihrer kleinen Konzentration nicht weiter reduziert, sie können aus alkoholisch-alkalischer Flüssigkeit mit guter Ausbeute gewonnen werden.

70%iger Alkohol. Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte chlorfreie Sodalösung. D_K 6 — 9 Temperatur anfangs 60°, steigt durch die Stromwärme allmählich bis zum Siedepunkt der Lösung. Nachdem man 17,4 Amperestunden zugeführt hat, ist alles Nitrobenzol aufgebraucht; es entwickelt sich nun an der Kathode reichlich Wasserstoff. Jetzt elektrolysiert man noch mit kleiner Stromdichte kurze Zeit (1—2 Amperestunden), gießt dann die heiße Kathodenlauge, die neben Azobenzol sehr wenig Azoxybenzol und einige Hydrazobenzol enthält, in einen Erlenmeyer und saugt eine halbe Stunde lang Luft hindurch, um das Hydrazobenzol zu Azobenzol zu oxydieren. Die Hauptmenge des Azobenzols krystallisiert fast chemisch rein aus; der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt oder mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert. Stromausbeute über 80%, Stoffausbeute über 90%

Das Azobenzol läßt sich nicht so leicht wie das Azoxybenzol reduzieren; deshalb darf man nicht mit so hoher Stromdichte arbeiten, weil dann viel Wasserstoff ungenützt entweicht, sondern man geht bis auf $D_K = 2$ herab; dann verschwindet der Wasserstoff wieder, und man kann mit guter Ausbeute zu Hydrazobenzol reduzieren, indem man die vorige Elektrolyse fortsetzt und noch 4,4 Amperestunden zuführt.

Unter sehr schwacher Gasentwicklung hellt sich die tiefrote Kathodenflüssigkeit auf; nun setzt man das Bad in kaltes Wasser und schickt, während Hydrazobenzol auskrystallisiert, mit ganz kleiner Stromdichte noch eine halbe Amperestunde hindurch. Dann saugt man rasch ab, wäscht nacheinander mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Petroläther und trocknet. Das Filtrat fängt man in einer großen Saugflasche auf, die 200 ccm Wasser und einige Tropfen Schwefelammonium enthält; dann scheidet sich noch unreines Hydrazobenzol aus. Stromausbeute über 80%, Stoffausbeute 90%.

Gießt man die noch heiße Kathodenlauge in warme Schwefelsäure, so lagert sich das Hydrazobenzol in Benzidin um und es fällt Benzidinsulfat aus.

In stark saurer Lösung entzieht sich das Phenylhydroxylamin der weiteren Reduktion zu Azoxybenzol, indem es sich in p-Aminophenol[1]) umlagert:

$$C_6H_5NH(OH) = C_6H_4NH_2(OH).$$

Diese Umwandlung verläuft um so rascher und vollständiger, je saurer die Flüssigkeit ist. Am besten arbeitet man in konzentrierter Schwefelsäure[2]).

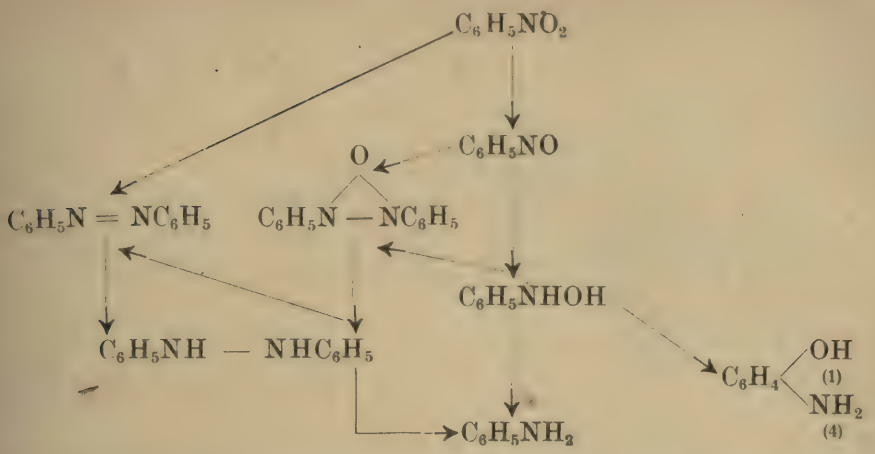
Darstellung von **p-Aminophenol:** Kathodenflüssigkeit in Tonzelle: Lösung von 20 g Nitrobenzol in 140 g reiner konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenigen Tropfen Wasser versetzt ist. Anodenflüssigkeit: Gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, mit wenig Wasser vermischt. Die Tonzelle soll gründlich mit dieser Flüssigkeit durchfeuchtet sein, bevor man die Kathodenflüssigkeit hineingießt. Kathode: Platindrahtnetz oder Blech; Anode: Platinblech. D_K 4—6; D_A ebenso. Man erwärme auf 60—90°, rühre zeitweilig durch und führe etwa doppelt soviel Strom zu als die Theorie fordert. Der tief blaue Inhalt der Tonzelle wird noch heiß in ein Becherglas gegossen; er erstarrt an einem kühlen Orte zu einem schwarzblauen Krystallbrei von rohem p-Aminophenolsulfat, der über Asbest abgesogen und aus verdünntem, heißen Alkohol umkrystallisiert wird. Stoffausbeute 20—50%. Nebenprodukte: Anilin, p-Aminophenolsulfonsäure und Farbstoffe.

In schematischer Form wird die Reduktion des Nitrobenzols von F. Haber folgendermaßen dargestellt:

---

[1]) Ist die Parastellung schon anderweitig besetzt, so tritt das Hydroxyl in Orthostellung zur NH_3-Gruppe.

[2]) In rauchender Schwefelsäure erhält man die Sulfosäure des Aminophenols.



Die senkrechten Pfeile deuten elektrochemische Reduktionen, die schrägen Pfeile rein chemische Umsetzungen an.

In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung können auch Ester auftreten, z. B. aus Aminophenol Phenetidin gebildet werden. In wäßrig-alkoholischer, mäßig saurer Lösung erhält man an einer Platinkathode nebeneinander Anilin, p-Aminophenol, Phenetidin, Azoxybenzol und Benzidin. In konzentrierter wäßriger Salzsäure bildet sich aus Phenylhydroxylamin vornehmlich p-Chloranilin neben etwas o-Chloranilin; in Bromwasserstoffsäure erhält man die entsprechenden Bromaniline.

Bei anderen Nitroverbindungen besitzen die in Frage kommenden Reaktionen andere Geschwindigkeiten; infolgedessen verläuft auch die elektrochemische Reduktion mehr oder weniger anders. Von den drei Nitranilinen liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung das m-Nitranilin m-Diamidoazobenzol, o- und p-Nitranilin dagegen o- bzw. o-Phenylendiamin. Bei den beiden letzten bildet sich nämlich zwischendurch Chinondiimid, das keine Azoverbindung gibt, aber leicht zu Diamin reduziert wird. Auch o- und p-Nitrophenol geben in alkalischer Lösung als Zwischenkörper Chinonderivate, während m-Nitrophenol m-Azophenol liefert. Ist das Hydroxyd des Nitrophenols verestert, so wird die Bildung von Chinoimid gehindert und man erhält die Azo- und die Hydrazoverbindung.

Kompliziertere Hydrazoverbindungen werden viel leichter als Hydrazobenzol und seine nächsten Homologen weiter reduziert, wobei unter Aufspaltung des Moleküls zwei Moleküle von Aminoverbindungen entstehen. Z. B. können Azofarbstoffe in schwach saurer Lösung an einer Zinnkathode glatt zu einer zinnfreien Lösung zweier Aminsalze reduziert werden.

Elektrolysiert man ein Gemisch zweier Nitrokörper, so können durch Wechselwirkung der beiderseitigen Reduktionsprodukte gemischte Azoxy-, Hydrazo- und Azoverbindungen entstehen. Wegen der mannigfachen Einzelheiten aber, die zu beachten sind, Stromdichte, Lösungsmittel, Konzentration usw., ist die elektrochemische Darstellung dieser technisch wichtigen Substanzen oft schwierig und unsicher.

2. Carbonylverbindungen sind schwer zu redzuieren; die CO-Gruppe wird an Nickel- und Kupferkathoden nicht verändert, wohl aber an Blei, Quecksilber und Cadmium reduziert. Quecksilber gestattet höhere Strom-

ausbeute, unter Umständen auch weitergehende Reduktion, aber Blei ist bequemer zu handhaben. Die als Elektroden dienenden Bleibleche werden durchlocht, dann mit nassem Sand abgerieben, in 20%iger Schwefelsäure zwischen zwei Bleikathoden mit $D_A = 2$ etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang als Anode gebraucht und so mit Bleisuperoxyd überzogen; dann werden sie mit kaltem Wasser gewaschen, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an der Luft getrocknet. Der Zweck dieser umständlichen Vorbereitung ist, eine von Fremdmetallen freie Bleioberfläche zu schaffen, da schon Spuren von anderen Metallen die erforderliche Überspannung wesentlich vermindern können. Auch die als Anode bei der Reduktion dienende Bleiplatte ist durch die gleiche Vorbehandlung zu reinigen, damit nicht aus ihr fremde Metalle in die Lösung und dann auf die Kathode gelangen.

Technische Bedeutung hat die Reduktion der Oxalsäure zu Glykolsäure gewonnen. Nach D.R.P. 194038 wird mit 30%iger Schwefelsäure (oder 20%iger Salzsäure, D.R.P. 204787) als Elektrolyten in der Wärme gearbeitet; als Anode dient Kohle, als Kathode Blei; Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt. Das Verfahren wird von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld fabrikmäßig ausgeübt.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen entstehen in alkalischer Lösung vorwiegend sekundäre Alkohole. Rein aromatische Ketone geben solche mit vorzüglicher Ausbeute, z. B. Benzophenon Benzhydrol:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,H = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5.$$

In saurer Lösung (1—10% Schwefelsäure) geben rein aromatische Ketone fast ausschließlich Pinakone, die sich zum Teil leicht in Pinakoline umwandeln[1]).

Fette und fettaromatische Ketone (Aceton und Acetophenon) nebst ihren Homologen liefern in alkalischer und in saurer Lösung an einer Bleikathode Gemische von Pinakon und sekundärem Alkohol, die sich meist nur schwierig und mit großem Verlust trennen lassen.

Acetessigester und seine Alkylderivate werden in warmer alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathode mit hoher Stromdichte zu den entsprechenden Paraffinen reduziert[2]).

Benzoësäure und die meisten im Kern substituierten aromatischen Säuren ergeben bei der elektrolytischen Reduktion die zugehörigen Alkohole bei guter Ausbeute. Auch Chlor- und Brombenzoësäuren liefern, ohne ihr Halogen preiszugeben, den entsprechenden Alkohol, während Jodbenzoësäuren dabei ihr Jod zum Teil verlieren.

An einer Quecksilberkathode wird Aceton quantitativ in Isopropylalkohol übergeführt. Auch Campher läßt sich an Quecksilber leidlich reduzieren; er liefert dabei im wesentlichen Borneol.

3. Sogar Harnsäure läßt sich elektrochemisch reduzieren, wenn man in 75%iger Schwefelsäure mit Bleikathode bei hoher Stromdichte unter starker Kühlung (5—8°) arbeitet; man erhält fast quantitativ Puron[3]). Bei

[1]) Z. B. gibt Benzophenon in der Wärme bei hoher Stromdichte Benzpinakolin; aber in der Kälte bei niedriger Stromdichte verläuft und die Pinakolinbildung langsam und der Strom hat Zeit, das Pinakon zu Benzhydrol und sogar zu Diphenylmethan weiter zu reduzieren.

[2]) Tafel und Jürgens, B. *42*, 2548. [3]) J. Tafel, B. *34*, 258 u. 279 (1901).

Xanthin, Coffein und Theobromin wird an der Kathode nur eine der CO-Gruppen in CH_2 übergeführt; sie liefern Desoxyverbindungen mit guter Ausbeute. Barbitursäure und ähnliche Körper, in denen zwei CO-Gruppen unmittelbar miteinander verbunden oder nur durch ein mittelständiges Kohlenstoffatom getrennt sind, geben stets mehrere Produkte, indem nur ein oder beide Karbonyle redzuiert werden.

Säureimide mit mehreren CO-Gruppen lassen, in Schwefelsäure gelöst, an einer Bleikathode gewöhnlich nur ein CO in CH_2 übergehen; z. B. liefert Succinimid in 50%iger Schwefelsäure Pyrrolidon neben wenig Pyrrolidin.

Oxime und Hydrazone werden in 50%iger Schwefelsäure mit leidlicher Ausbeute zu Aminen reduziert. Allgemein anwendbar und wertvoll ist besonders die elektrolytische Reduktion bei den Oximen.

4. Auch zur Hydrierung ungesättigter Verbindungen kann der kathodische Wasserstoff dienen. Z. B. lassen sich an Äthylenbindungen bei Benutzung einer Quecksilberkathode leicht zwei Wasserstoffatome anlagern. Fumarsäure und Zimtsäure lassen sich leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren und ebenso Pyridin in Piperidin überführen.

b) Oxydation.

Viele allgemeine Bemerkungen, die wir über die Reduktion an der Kathode gemacht haben, gelten analog auch für die Oxydation an der Anode. Die Zahl der Körrper, die sich leicht elektrolytisch oxydieren lassen, ist aber verhältnismäßig klein. Meist muß man, damit der Vorgang nicht zu langsam verläuft, das Anodenpotential so weit steigern, bis sich Sauerstoffgas entwickelt. An Platin ist dazu, wie früher erwähnt, eine beträchtliche Überspannung nötig. Dann ist aber die Oxydation oft energischer als man wünscht, z. B. wird dann der Pyridinkern verbrannt.

Auch bei der Oxydation tritt der besondere Einfluß des Elektrodenmaterials stark hervor. Oxalsäure kann man z. B. an platiniertem Platin in verdünnter Schwefelsäure glatt zu Kohlensäure und Wasser oxydieren:

$$C_2O_4H_2 + O = 2\,CO_2 + H_2O,$$

ohne daß sich Sauerstoffgas entwickelt; erst wenn die Konzentration der Oxalsäure bis auf einen bestimmten Betrag gesunken ist, der von der Temperatur und der Stromdichte abhängt, beginnt Sauerstoff zu entweichen; das Anodenpotential schnellt gleichzeitig stark empor, und die vorher theoretische Stromausbeute wird nun gering. An glattem Platin tritt dieser Zeitpunkt schon viel früher ein, Iridium zeigt sich noch viel ungünstiger. Erleichtert wird die elektrolytische Oxydation durch Benutzung einer Bleisuperoxydanode; chemische Wechselwirkung der zu oxydierenden Substanz mit dem Bleisuperoxyd mag hier die Ursache sein.

Ähnlich wie bei der elektrolytischen Reduktion kann man durch Wahl des Anodenmetalles manchmal den Grad der Oxydation bestimmen; z. B. wird p-Nitrotoluol an Platinanode nur zu p-Nitrobenzylalkohol, an Bleisuperoxydanode aber zur Säure oxydiert.

Mit steigender Temperatur sinkt das Anodenpotential; verlangt die Oxydation ein sehr hohes Potential, so kann sie durch Erwärmen beeinträchtigt werden (z. B. beim Pyridin).

Auch durch die Wahl des Lösungsmittels kann man Einfluß ausüben; ein unlösliches Oxydationsprodukt entzieht sich der weiteren Oxydation. Zumeist dienen konzentrierte Schwefelsäure, Eisessig, Aceton, Pyridin als Lösungsmittel; Alkohol kommt kaum in Frage, weil er selber zu leicht oxydiert wird. Sorgt man für feine Verteilung und sehr gute Rührung, so kann man auch unlösliche Substanzen mit guter Ausbeute anodisch oxydieren; bei solchen sekundären Reaktionen wird die Umsetzung durch geringe Stromdichte, große Anodenfläche begünstigt.

Erleichtert wird die Oxydation auch durch die Einführung von Stoffen, die als Sauerstoffüberträger wirken und durch den Strom leicht zurückgebildet werden; in dieser Weise wirkt Cerisulfat, das an oxydierbare organische Verbindungen Sauerstoff abgibt und dabei in Cerosulfat übergeht, das an der Anode wieder zu Cerisalz oxydiert wird.

So läßt sich z. B. Anthracen mit Hilfe von Cerisulfat zu Anthrachinon oxydieren[1]).

Darstellung von **Andrachinin**: Man trägt das Anthracen in 20%ige Schwefelsäure, die 2% Cerisulfat enthält, unter lebhaftem Umrühren ein. Als Anode dient ein verbleites Gefäß, in das die Kathode taucht. Bei guter Rührung, $D_A = 5$, Temperatur 70—90°, zuletzt 100°, wird das Anthrachinon mit fast quantitativer Ausbeute in großer Reinheit erhalten.

Ebenso kann man Naphthalin zu Naphthochinon und Phenanthren zu Phenanthrenchinon oxydieren.

Allgemein können in den Benzolkern durch elektrolytische Oxydation Hydroxylgruppen eingeführt werden.

Anilin wird in alkalischer Lösung an Eisenanode zu Azobenzol, in saurer und neutraler Lösung an Platinanode zu Anilinschwarz oxydiert (im ersten Falle mit schlechter, im zweiten mit guter Ausbeute); an Bleisuperoxydanode bei Gegenwart von Chrom-, Mangan- oder Vanadinsalzen geht die Oxydation bis zum Chinon. In konzentrierter Schwefelsäure führt sie zum p-Amidophenol; wegen der schlechten Leitfähigkeit des Elektrolysten ist hier der Aufwand an elektrischer Energie sehr hoch.

Als Beispiel von Oxydation in der Seitenkette sei die Darstellung von Benzaldehyd aus Toluol in acetonhaltiger wäßriger Schwefelsäure erwähnt. Freilich ist die Ausbeute nur etwa 15% und wird auch durch Katalysatoren nicht gesteigert.

Die Methylgruppe aromatischer Verbindungen, welche saure Gruppen, enthalten, pflegt bei der Elektrolyse geradenwegs zu Carboxyl oxydiert zu werden; so kann man z. B. aus o-Toluolsulfamids nach D.R.P. 85491 Saccharin gewinnen.

Die einfachen aliphatischen Alkohole werden an Platin- oder Bleianoden rasch oxydiert, und zwar zunächst zu Aldehyden bzw. Ketonen: die Oxydation läßt sich aber meist hier nicht aufhalten, sondern führt bis zu den Säuren.

Führt man in die Lösung des Alkohols Jodkalium ein, so wird an der Anode Jod frei, das sich mit dem Alkohol umsetzt. Aus Äthylalkohol erhält man auf diese Weise Jodoform.

Um Reduktion an der Kathode zu vermeiden, verwendet man ein Diaphragma. Ferner würde das an der Kathode entstehende freie Alkali

[1]) D.R.P. 152063 (1902) der Höchster Farbwerke.

Jodatbildung bewirken; es muß deshalb fortdauernd gebunden werden, indem man zwischen die Elektroden Kohlensäure einleitet.

Darstellung von **Jodoform**: Als Anode dient ein Platindrahtnetz oder Platinblech, als Kathode ein kleineres Platinblech, das in Pergamentpapier eingehüllt wird. Elektrolyt: 20 g Na_2CO_3, 20 g KJ, 200 ccm Wasser, 50 ccm Alkohol von 96%. D_A 1—3, D_K 4—8. Temperatur 50—70°.

Die richtige Stärke des Kohlensäurestromes erkennt man daran, daß die Flüssigkeit gelb gefärbt ist; wenn sie sich bräunen sollte, unterbricht man den Kohlensäurestrom ein Weilchen. Das Jodoform scheidet sich krystallinisch aus, wird mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Stromausbeute 80%.

Statt Alkohol kann auch das billigere Aceton für die Jodoformgewinnung dienen; da hier auf 4 Äquivalente Säure, die an der Anode freiwerden, an der Kathode 6 Äquivalente Alkali auftreten (gegen 9 Säure und 10 Alkali in Alkohol), so muß hier erst recht für Neutralisation dieses überschüssigen Alkali gesorgt werden[1]), wozu Jodwasserstoff oder Jod dem Kohlendioxyd oder der Salzsäure vorzuziehen ist, damit nicht durch die Anreicherung des Bicarbonat oder Chlorid die Stromausbeute beeinträchtigt wird. Durch einen sinnreichen Kunstgriff hat Roush[2]) den Elektrolyten während der Elektrolyse dauernd neutral gehalten, indem er eine in eine Tonzelle eingeschlossene Hilfskathode einführte, die er mit einem bestimmten Teil des Gesamtstromes ($^2/_5$) belastete, so daß nur so viel Hydroxylionen in das Bad gelangten als der an der Anode gebildeten Säure entsprach.

c) Elektrolyse von Salzen organischer Säuren.

Bei der Elektrolyse der Alkalisalze organischer Säuren (die Säuren selber sind zu schlechte Leiter) werden an der Kathode die Ionen des Alkalimetalls und an der Anode die Säureanionen entladen. An der Kathode entsteht freies Alkali; an der Anode spielen sich meist mehrere Vorgänge ab.

Die Alkalisalze der Fettsäuren liefern in verdünnter Lösung bei geringer Stromdichte anodisch Sauerstoff:

$$2\,RCOO' + 2\,\oplus + H_2O = 2\,RCOOH + \tfrac{1}{2}\,O_2\,^3).$$

Der Sauerstoff entweicht als Gas; er kann aber auch nachfolgend den Elektrolyten oxydieren.

In konzentrierter Lösung bei hoher Stromdichte wirken meist die entladenen Anionen aufeinander und geben je nach der Art der Säure Paraffine, Olefine oder Ester:

$$2\,C_nH_{2n+1}COO' + 2\,\oplus = C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2$$
$$2\,C_nH_{2n+1}COO' + 2\,\oplus = C_nH_{2n} + C_nH_{4n+2}COOH + CO_2$$
$$2\,C_nH_{2n+1}COO' + 2\,\oplus = C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + CO_2$$

Aus dem Olefin entsteht häufig gleich durch Wasseranlagerung ein Alkohol, z. B. Isopropylalkohol durch Elektrolyse des Kaliumbutyrats.

---

[1]) In alkalischer Acetonlösung entsteht nur wenig Jodoform; hauptsächlich bildet sich eine Schmiere von Kondensationsprodukten.

[2]) Roush, Trans. Am. El. Soc. 1905, S. 283. Unter Benutzung dieses Kunstgriffes hat J. Feyer (Z. El. 25, 115) Chloroform mit recht guter Ausbeute gewonnen.

[3]) RCOO' bedeutet bekanntlich das einwertige Anion der Fettsäure; $\oplus$ ist das Zeichen für die Einheit positiver Elektrizität, welche zugeführt werden muß, um das einwertige Anion zu entladen.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen in neutraler oder saurer Lösung liefert die Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung im allgemeinen die betreffenden primären Alkohole, in stark alkalischer Lösung vornehmlich Sauerstoff.

Eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat gibt bei Zimmertemperatur Äthan[1]), Kohlensäure, ein wenig Methylacetat und eine Spur Sauerstoff. Mit Verringerung der Stromdichte geht auch die Äthanbildung zurück und es entweicht mehr Sauerstoff; im gleichen Sinne wirkt Erwärmen. Bei Zusatz von Kaliumbicarbonat (auch Kaliumperchlorat oder Kaliumsulfat) entsteht vornehmlich Methylalkohol, von dem ein kleiner Teil zu Formaldehyd und Ameisensäure weiter oxydiert wird.

Zur präparativen Darstellung von Paraffinen ist nach dem Gesagten hohe Konzentration des fettsauren Salzes und hohe Stromdichte erforderlich. Man wählt das Kaliumsalz der betreffenden Säure, weil die Kalisalze löslicher sind als die Natriumsalze; als Anode nimmt man einen Platindraht, als Kathode Nickel- oder Kupferblech. Die Salze hochmolekularer Säuren werden in verdünntem Alkohol gelöst, weil die wäßrige Lösung bei der Elektrolyse zu stark schäumen würde. Wenn man ohne Diaphragma arbeitet, so muß man das entstehende freie Alkali von Zeit zu Zeit durch Zusatz der betreffenden Säure neutralisieren.

Umgekehrt kann man bei Zugabe von viel Bicarbonat und Carbonat durch Elektrolyse des Kaliumacetats Methylalkohol darstellen, der frei von Aceton ist. Hofer und Moest[2]) bekamen aus 440 g Kaliumacetat 84 g Kaliumcarbonat und 70 g Kaliumbicarbonat in 700 g Wasser bei 25—30° mit 10 Ampere an glatter Platinanode von 50 qcm einseitiger Fläche und einer Kathode von 20 qcm (also bei 20 Ampere anodischer Stromdichte) durch 20 stündige Elektrolyse 86 g reinen Methylalkohol, was einer Stromausbeute von 72% entspricht.

Von den übrigen Fettsäuren sei erwähnt, daß ameisensaures Kali anodisch quantitativ zu Kohlensäure verbrannt wird und daß die höheren Glieder der Reihe vornehmlich Paraffine liefern. Normale Capronsäure z. B. gibt bis 77% der theoretischen Menge Normaldecan, Palmitinsäure (bei 70°) Triakontan mit 88% Material- und 30% Stromausbeute[3]).

Von den Chloressigsäuren liefert monochloressigsaures Natrium Kohlendioxyd, Chlor und Chlorwasserstoff, dichloressigsaures Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und eine leicht zersetzliche ölige Substanz, trichloressigsaures Alkali dagegen fast ausschließlich Trichloressigsäuretrichlormethylester und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$2\,CCl_3COO' + 2\oplus = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + CO_2.$$

Zur Gewinnung dieses Esters elektrolysiert man am besten ein Gemisch von Natrium- und Zinktrichloracetat mit Tonzelle.

Von Dicarbonsäuren wird die Oxalsäure an der Anode ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert. Malonsaures Kalium wird fast gar nicht an-

[1]) Zur Äthanbildung ist hohes Anodenpotential notwendig; deshalb ist die Äthanausbeute an glatter Platinanode am besten, an platiniertem Platin viel schlechter und an einer Eisenanode gleich Null.

[2]) Hofer und Moest, A. *223*, 284; D. R. P. 138442.

[3]) Petersen, Z. El. *12*, 144.

gegriffen, bernsteinsaures Kalium gibt bei hoher Konzentration und Stromdichte reichlich Äthylen; die Kaliumsalze der Fumarsäure und der Maleinsäure liefern Acetylen (mit schlechter Ausbeute).

Ist die eine Carboxylgruppe verestert, so entstehen durch Vereinigungen zweier Anionen Diester von höheren Homologen der betreffenden Dicarbonsäure[1]).

Erforderlich ist hierzu hohe Stromdichte und gute Kühlung; man benutzt ein Diaphragma und leitet in die Kathodenlauge Kohlensäure ein.

Salze der aromatischen Säuren geben an der Anode fast nur freie Säure und Sauerstoff.

Mit der Elektrolyse geschmolzener organischer Säuren haben sich unter anderen Schall[2]), Berl[3]) und Hopfgartner[4]) beschäftigt[5]). Über ihre Arbeiten und zahllose andere Veröffentlichungen aus dem Gebiete der organischen Elektrochemie gibt das genannte Werk von Moser und der Bericht über „Fortschritte in der Elektrochemie organischer Verbindungen" von W. Löb in der ausgezeichneten Zeitschrift „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie", Leipzig, Gebr. Borntraeger, Bd. *3*, 270 und Bd. *7*, 207, eine gute Übersicht.

[1]) Dies Verfahren erwies sich zur Konstitutionsbestimmung brauchbar. Auch manche schwer zugängliche Dicarbonsäuren können auf diesem elektrolytischen Wege hergestellt werden, z. B. Adipinsäure und Korksäure.

[2]) Schall, Z. E. *5*, 256; *6*, 102 usw.

[3]) Berl, B. *37*, 325.

[4]) Hopfgartner, M. *32*, 523.

[5]) Die Leitfähigkeit der Schmelzen ist meist sehr gering, so daß auch bei kleiner Stromstärke mit sehr hoher Badspannung elektrolysiert werden muß. Die hohe Temperatur veranlaßt häufig Nebenvorgänge, die an sich mit der Elektrolyse nichts zu tun haben.

Elektro-osmotische Methoden

von

Paul H. Prausnitz in Jena.

(Mit 2 Abbildungen.)

Elektro-Osmose und Elektrophorese bezeichnen die Wechselwirkung zwischen elektrischem Strom und kolloiden Lösungen.

Die Kolloide sind zweiphasige Systeme, bei denen zumindest eine Phase als eine Adsorptionsverbindung zwischen einem großen Molekül oder einem sonstigen Gebilde mit großer Oberflächenausbildung und einem Ion aufgefaßt werden kann[1]). Die Kolloidchemie behandelt allgemein die Wechselwirkung von Kolloiden und Ionen; die Elektro-Osmose aber ist die Elektrochemie der Kolloide. —

Eine äußerst feine Tonsuspension, die in vielen Stunden kaum absitzt, wenn man ihr eine ganz schwach alkalische Reaktion erteilt, und die sich schon wie ein grobes Suspensionskolloid verhält, wandert im Stromgefälle zur Anode, zum positiven Pol; hier wird sie entladen und scheidet sich ab. Diesen Vorgang nennt man Elektrophorese.

Ein gebranntes Tondiaphragma, das als starres Gel aufzufassen ist, besitzt gegenüber einer entsprechend schwachen OH^--haltigen Lösung ebenfalls eine deutliche „Ladung"; taucht man zu seinen beiden Seiten Elektroden in diese Lösung und legt dasselbe Potential wie bei der Elektrophorese an, so können sich zwar die starren Tonteile nicht mehr bewegen, aber dafür wird nunmehr die Lösung von + nach —, also zur Kathode hin, durch das Diaphragma hindurchwandern. Diese Umkehrung der Elektrophorese heißt im engeren Sinne Elektro-Osmose, und dieser Vorgang hat dem ganzen Komplex von Erscheinungen den Namen gegeben.

Vor über hundert Jahren wurden die grundlegenden Entdeckungen auf diesem Gebiet von Reuß angestellt, und eine außerordentliche Zahl wissenschaftlicher Arbeiten hat seitdem dieses Feld beackert[2]). Trotzdem ist sehr

[1]) Ist das Adsorptionsmittel Wasser, so dürfte obige Auffassung allgemein zutreffen. In anderen Fällen, z. B. bei Organosolen, ist man gewöhnt, elektrostatische Aufladungen der Phasen gegeneinander anzunehmen, ohne von Ionen zu sprechen. Sobald aber eine Trennung der Phasen im elektrischen Potentialgefälle eintritt, wird man sich der Hypothese der Ionisation auch hier kaum verschließen dürfen. Vgl. auch Gyemant, Koll.-Zeitschr. *28*, 103 (1921).

[2]) Vgl. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik IV, I (1909), Kapitel „Elektrochemie"; Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, II. Auflage, I. Band, Seite 982 ff. (1893).

wenig präparativ und technisch brauchbares Handwerkszeug herausgebildet worden, bis Dr. Graf Botho Schwerin[1]) um die Jahrhundertwende sich der Nutzbarmachung der Elektro-Osmose zuwandte. Die große Mehrzahl seiner Forschungsergebnisse findet sich in seinen Patentschriften oder in denjenigen der von ihm und H. Illig gegründeten Elektro-Osmose A.-G. in Berlin.

Die praktischen Aufgaben der elektro-osmotischen Methoden müssen wir darin sehen, daß die „elektrischen Phasengrenzkräfte", also die Potentiale zwischen zwei sich berührenden Oberflächen verschiedener Phasen nutzbringend für die Trennung dieser Phasen verwendet werden.

Da wir es hier mit einem Zweige der Elektrochemie zu tun haben, so ist es wesentlich, daran zu erinnern, daß bei den elektrochemischen Vorgängen zwei Erscheinungen, die Überführung der Elektrizität mittels der Ionen durch den Elektrolyten hindurch und die Entladung eben dieser Ionen an den Elektroden, zusammengehören, aber ihren eigenen Gesetzen unterworfen sind. Geht der Strom z. B. durch eine wäßrige Kochsalzlösung hindurch, so wandern die Na^+ und die Cl^-Ionen verschieden schnell, letztere um die Hälfte schneller als jene. An den beiden Elektroden werden aber gemäß dem Faradayschen Gesetz stets äquivalente Mengen von Ionen entladen. Hieraus ergibt sich eine Verschiebung der Konzentration innerhalb des Gesamtelektrolyten, die noch weitergehend dadurch verstärkt wird, daß die infolge der Entladung sich bildenden chemischen Körper — in diesem Falle NaOH und Cl_2 — im Elektrolyten verschieden stark löslich sind, verschiedene spezifische Gewichte haben und sich dementsprechend relativ verschieden anreichern.

Ohne auf diese bekannten Tatsachen der Elektrochemie näher einzugehen, betrachten wir jetzt den für uns wesentlichen Fall, daß wir nicht einen echt gelösten, teilweise in Ionen dissoziierten Elektrolyten vor uns haben, sondern ein Kolloid, also ein zweiphasiges System, z. B. ein Goldsol. In diesem müssen wir uns vorstellen, daß die kolloidalen Goldteilchen selbst negativ geladen sind durch selektive Adsorption negativer Ionen, während die positiven Ionen im Dispersionsmittel, dem Wasser, sich befinden. Bringt man dies Sol in ein elektrisches Spannungsgefälle, so wandern die Kationen zur Kathode und werden dort entladen, ebenso wie dies bei einem gewöhnlichen Elektrolyten der Fall ist. Die kolloiden Goldteilchen mit ihren adsorptiv gebundenen Anionen wandern zur Anode. Durch die hier eintretende Entladung der Anionen vermindert sich der Energieinhalt der Goldteilchen, ihr Dispersitätsgrad nimmt ab, sie ballen sich zusammen und flocken aus.

Wir können also den rein elektrochemischen Vorgang der Entladung der im Sol vorhandenen Ionen neben dem sinnfälligen der Wanderung des kolloiden Goldes und der Entladung und Ausflockung desselben an der Anode beobachten.

Je elektrolytärmer ein Sol ist, um so weniger Energie wird für die rein elektrochemischen Vorgänge verbraucht, mit um so besserer Energieausbeute wird die Elektrophorese selbst betrieben; aber niemals kann die (rein elektrochemische) Ionenentladung an den Elektroden ganz ausbleiben.

Prinzipiell um dasselbe handelt es sich bei dem eingangs erwähnten Versuch der Elektrophorese einer feinen Tonsuspension, nur daß hier bei ge-

[1]) Näheres siehe Nachruf von F. Foerster, Zeitschrift f. Elektroch. *23*, 126 (1917).

eigneten Stromdichteverhältnissen der entladene Ton sich in einer festen Schicht auf der Anode abscheidet.

Die „elektro-osmotische Kaolin- und Tonreinigung", die in zwei Werken der Elektro-Osmose A.-G. in großem Maßstabe seit Jahren technisch durchgeführt wird, beruht auf diesem Verfahren. Obwohl wir es nun in dem vorliegenden Buche mit Methoden der organischen Chemie zu tun haben, so seien doch kurz die beiden technischen Lösungen der Tonosmose — richtiger gesagt, der Ton-Elektrophorese — beschrieben, da sie grundlegend sind auch für die Möglichkeiten der Anwendung der Elektrophorese für Probleme der organischen Chemie.

Bei der elektro-osmotischen Kaolin- und Tonreinigung haben wir zwei verschiedene Vorgänge zu unterscheiden: die Befreiung der Tonsuspension von ihren Verunreinigungen (Eisenoxyd, Quarz usw.) und die Ausschöpfung der Tonsubstanz aus der gereinigten Tonsuspension. Die gewöhnliche Art der Aufbereitung des Tones ist lediglich eine Scheidung nach spezifischem Gewicht. Bei unserem Verfahren aber wird der Kaolin oder der Ton in möglichst reinem Wasser mit einem schwachen Elektrolytzusatz versehen, z. B. von Natronlauge oder von Wasserglas[1]). Die Tonteilchen adsorbieren besonders eifrig die OH^-Ionen und gehen dadurch in ein Sol über, in dem sie die Erscheinung der Brown'schen Bewegung zeigen. Die schädlichen Verunreinigungen aber und die für feinkeramische Zwecke unerwünschten groben Tonteile fallen zu Boden, weil sie kein OH^- adsorbieren und dementsprechend nicht die nötige elektrische Aufladung gegen das Na^+-haltige Wasser haben, um dadurch elektrostatisch in der Schwebe gehalten zu werden. So kommt durch die spezifische Adsorption eine Trennung zustande, die eine wirkliche chemische Reinigung des Tones darstellt.

Aber gerade die ganz feine Tonsuspension, die wir nunmehr vor uns haben, läßt sich durch Filterpressen nicht vom Wasser trennen. Jetzt muß man den elektrischen Strom zu Hilfe nehmen, um ein nur ca. 12 bis 20% Wasser enthaltendes Tonmaterial zu erhalten.

Für diesen elektrophoretischen Prozeß stehen zwei Apparaturen zur Verfügung.

Die eine, die sogenannte „Osmose-Maschine"[2]), besteht aus einem Trog, in dem sich unten zwei rasch bewegliche Quirle befinden, darüber ein als Kathode geschaltetes Drahtnetz. Über diesem rotiert langsam eine Anodenwalze aus Hartblei. Der Ton scheidet sich auf dieser in Form eines Felles ab, das kontinuierlich durch einen gegengepreßten Schaber abgenommen wird.

Die andere Apparatur ist die „elektro-osmotische Filterpresse"[3]). Sie besteht aus einer Reihe von Kammern, deren Enden jeweils durch gelochte Hartbleielektroden gebildet werden, innerhalb deren sich die üblichen Tücher der Filterpresse befinden. Jede Filterpressenkammer ist also hier als Elektrolyseur ausgebildet. Die reine dünnflüssige Tonsuspension wird in

[1]) D.R.P. Nr. 150069 (1900), 228117 (1908), 223281 (1906), 249983 (1910), 277900 (1913), 311052 (1917). Das Wasserglas ist als Emulsionskolloid Kieselsäure mit adsorbiertem OH^- aufzufassen; dieses wirkt bei gewissen Tonsorten besonders gut stabilisierend. [2]) D. R. P. 252370 (1911), 263454 (1912), 272383 (1913).

[3]) D. R. P. 266971 (1912), 306666 (1917), 311053 (1917), 311663 (1917); Z. f. angew. Chem. *28*, 308, (1915).

üblicher Weise hineingepumpt. Der Ton wandert auch hier wie in der oben beschriebenen Anordnung zur Anode, aber er setzt sich nicht auf dieser selbst, sondern an dem vor der Anode ausgespannten Filtertuch fest. Das Wasser läuft auf der Kathodenseite ab. Zuletzt ist die Kammer angefüllt mit einer ebenso weit vom Wassergehalt befreiten Tonmasse, wie man sie auf der Osmosemaschine erhält.

Der Energieverbrauch stellt sich für 1000 kg Ton bei der Osmosemaschine auf ca. 40 K.-W.-Std., bei der Filterpresse sogar nur auf ca. 20 K.-W.-Std., ist also außerordentlich niedrig.

Es ist klar, daß beide Verfahren auch für organische Arbeiten von Wert sein können. In der Tat beschäftigt sich eine der ältesten Schwerin'schen Arbeiten[1]) mit der Trocknung von Alizarinpaste. Damals, vor der Erfindung der Osmosemaschine, beschränkte man sich auf das Eintauchen einer Zinkanode in den Alizarinbrei gegenüber einer beliebigen Kathode, und erreichte eben durch Verwendung einer löslichen, also kein Gas entwickelnden Anode das glatte Ansetzen des weitgehend von Wasser befreiten Alizarins am positiven Pol; allerdings wurde dies dabei durch Zink verunreinigt. Zweifellos könnte aber bei Einschalten eines Diaphragmas auch eine unlösliche Anode Anwendung finden, ohne daß die dann auftretende anodische Sauerstoffentwicklung die glatte Abscheidung des Alizarins stören würde[2]).

Die Filterpresse ist aber sicherlich der allgemeinsten technischen Anwendung fägig, so oft man es mit Substanzen zu tun hat, die vom Wasser zu trennen sind, ohne daß sie selber durch den elektrischen Strom zersetzt werden. Sie bietet dabei den großen Vorteil, daß eben durch das Einschalten von als Diaphragmen wirkenden Filtertüchern zwischen die Pole nicht nur eine Entwässerung der Suspension, sondern zugleich eine Desadsorption der Ionen und somit eine chemische Reinigung des Materials eintritt[3]).

Größere technische Versuche haben in einer für diesen Zweck besonders eingerichteten Filterpresse dazu gedient, die Möglichkeit der Torfentwässerung nachzuweisen. Wenn die elektro-osmotische Torftrocknung auch durchaus als gelungen zu bezeichnen ist und in dieser brennstoffarmen Zeit von besonderer, volkswirtschaftlicher Bedeutung sein kann, so ist bis jetzt wegen der ungeheuren Investitionskosten einer Großanlage noch keine solche gebaut worden. Es ist immer zu bedenken, daß der Torf ein sehr billiges Produkt ist. Aber je wertvoller an und für sich die zu reinigenden Substanzen sind von um so größerer Bedeutung ist dann die elektro-osmotische Methode, die ja auch bei kleineren Anlagen um so leichter und übersichtlicher anwendbar ist.

Bei der Filterpresse haben wir schon die Verwendung von Diaphragmen vor uns; hier ist auch der Übergang der Elektrophorese zur eigentlichen Elektro-Osmose, die ja ursprünglich das Phänomen des Durchtreibens von Wasser durch ein Diaphragma bezeichnet. Für eine solche ausgesprochene Elektro-Osmose ist es aber wesentlich, daß das Diaphragma gegen das Wasser eine Ladung, eine Potentialdifferenz, zeigt, wie in dem zweiten Versuch der Einleitung beschrieben wurde. Dieselben Körper, die als Suspension eine ausgesprochen negative Ladung haben und infolge der adsorbierten Anionen zur Anode wandern, müssen natürlich, als starre Diaphragmen ausgebildet,

[1]) Z. f. Elektroch. *9*, 739 (1903).
[2]) Ö. Pat. 81242 (1915); vgl. auch Bethe, Koll.-Zeitschr. 27, 11 (1920).
[3]) D. R. P. 333575 (1919).

die Lösung zur Kathode durchtreten lassen. Hierher gehören neben Ton die weitaus überwiegende Zahl von anorganischen, keramisch formbaren Substanzen, ferner auch eine Reihe von organischen Membranen. Es ist das besondere Verdienst des Grafen Schwerin, eine große Zahl verschieden stark sich aufladender Diaphragmenmaterialien entdeckt und durch eine der Ton-Osmose entsprechende Aufarbeitung ihre Reindarstellung und Verarbeitung auf Diaphragmen ermöglicht zu haben[1]). Man kam zu einer Art elektro-osmotischer Spannungsreihe, die im allgemeinen von Kieselsäure am negativen zu Aluminiumoxyd am positiven Ende verläuft. Dazwischen fügen sich ein Viskose, Celluloseacetat (Cellon), Pergament, Schweinsblase, Eiweiß und Gelatine, die mit Formaldehyd oder Bichromat in bekannter Weise gehärtet ist[2]).

Aus dem bei Erörterung der Elektrophorese Gesagten geht aber hervor, daß für die Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen Diaphragma und Flüssigkeit die Zusammensetzung auch der letzteren von wesentlicher Bedeutung ist. Diejenigen Ionen, deren Vorhandensein einer Suspension eine besonders starke Aufladung erteilt, werden naturgemäß ebenso die Ladung eines Diaphragmas gleichen Materials gegen die Flüssigkeit erhöhen und den Durchtritt dieser Flüssigkeit durch das Diaphragma erleichtern. Mithin wird OH^--haltiges Wasser besonders leicht durch ein Tondiaphragma von + nach — durchgepreßt werden können. Umgekehrt wird aber ein H^+-haltiges, also saueres Wasser durch ein Tondiaphragma nicht so gut von — nach + wandern können; nur die Anionen der Säure werden den Strom durch das Diaphragma überführen, aber selbst dieser Vorgang wird durch ein negatives Diaphragma gehemmt. Benutzt man andererseits ein ausgesprochen positives Diaphragma, z. B. ein solches aus Aluminiumoxyd[3]), so wird ein sauerer Elektrolyt elektro-osmotisch von — nach + durchgepreßt.

Nathansohn[4]) hat auf die Möglichkeit hingewiesen, daß vielleicht nicht nur die Frage der H^+-Ionen-Konzentration, sondern ebensowohl die des verschiedenen Reduktions- bzw. Oxydationspotentials zu beiden Seiten des Diaphragmas auf die elektro-osmotischen Vorgänge von Einfluß ist. Diese Hypothese ist meines Wissens noch nicht sicher erwiesen; ihre Bestätigung würde aber sowohl bei biologischen wie bei technischen Prozessen von großer Bedeutung sein.

Aus den angeführten Tatsachen erhellt die vielseitige Anwendbarkeit der Elektro-Osmose mit abgestuft geladenen Diaphragmen in präparativer Hinsicht.

Aber bei der gegenseitigen Ladung von Elektrolyt und Diaphragma ist zu bedenken, daß bei der Befreiung einer Lösung von Ionen durch Diaphragmen unter gleichzeitiger Veränderung der Konzentration der Lösung, oder aber bei Durchtritt der Lösung selbst durch das Diaphragma, auch noch andere Größen mitspielen:

---

[1]) Vgl. auch D. R. P. 274039 (1910), 276244 (1910), 292334 (1912). Ferner die wissenschaftlichen Arbeiten von Perrin, C. r. *136*, 1441; *137*, 513; J. Ch. ph. *2*, 601 (1904). Steatit (Magnesiumsilikat), ein völlig alkalibeständiges Material, wird neuerdings technisch von einer Fabrik der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G. hergestellt.

[2]) Vgl. u. a. W. Brown, C. Bl. 1917, II, 210; Bethe und Toropoff, Z. phys. Chem. *89*, 607 (1915).

[3]) Vgl. auch Nathansohn, D. R. P. 329720 (1919); Diaphragmen aus Metallsuperoxyden.

[4]) Kolloidchem. Beihefte *11*, 271 (1919).

die innere Reibung der Flüssigkeit η,
ihre elektrolytische Leitfähigkeit λ,
ihre Dielektrizitätskonstante D
und die Porengröße des Diaphragmas.

Von Helmholtz[1]) stellte folgende Beziehung fest:

$$\text{I. } v = \frac{q}{4\pi l} \cdot \frac{\varepsilon \cdot E \cdot D}{\eta}, \text{ wobei:}$$

v das Volumen der elektro-osmotisch beförderten Flüssigkeit,
q und l Summe der Querschnitte bzw. der Längen der Poren des Diaphragmas,
ε den Potentialsprung zwischen dem an den Porenwandungen fest adsorbierten Teil der Flüssigkeit und der im Inneren der Poren frei beweglichen Flüssigkeit[2]),
E das beiderseits des Diaphragmas angelegte Potential

bedeuten.

Setzen wir nach dem Ohmschen Gesetz:

$$E = i \cdot w, \text{ also}$$

Potentialdifferenz = Stromstärke × Widerstand, und

$$w = \frac{l}{q \cdot \lambda}, \text{ so ist:}$$

$$\text{II. } v = \frac{\varepsilon \cdot i \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda}.$$

Die Gleichungen I und II besagen, daß das elektro-osmotisch durch ein Diaphragma überführte Flüssigkeitsvolumen v der angelegten Potentialdifferenz E (Gl. I) bzw. der durchgehenden Stromstärke i (Gl. II), ferner der elektrischen Phasengrenzkraft ε und der Dielektrizitätskonstante D direkt, dem Quotienten aus Porenlängen und Porenquerschnitten l/q (Gl. I) bzw. der spezifischen Leitfähigkeit λ (Gl. II) und der inneren Reibung der Flüssigkeit η umgekehrt proportional ist.

Da wir diese Gleichungen erst betrachten, nachdem bereits eine weitgehende Behandlung der tatsächlichen Phänomene vorhergegangen ist, so dürften die mathematisch angegebenen Beziehungen in bezug auf die Größen E, i, ε, λ und η ohne weiteres einleuchten. In bezug auf die Porengröße wäre nur noch zu erwähnen, daß bei allzu feinporigen Diaphragmen der der durchtretenden Flüssigkeit sich entgegensetzende Reibungswiderstand so groß werden kann, daß er den Flüssigkeitstransport ernstlich hemmt. Für die Porengröße ist daher ein für jedes η passendes Optimum experimentell zu ermitteln. — Sehr auffällig ist aber, wenn man außerhalb der ganzen mathematischen Ableitungen die fertige Formel betrachtet, die Rolle d[illegible]elek-

[1]) Wied. Ann. 7, 337 (1877); eingehende Besprechung siehe u. a. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, II. Auflage, S. 101 ff. (1915); von Smoluchowski, Grätz' Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Band II, Lieferung 2, S. 374 ff. (1914); Freundlich, Kapillarchemie, S. 224 ff. (1909).

[2]) Eine nähere Erörterung über ε findet sich bei Freundlich und Rona, Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. *20*, 397 (1920).

trizitätskonstante D. Wir müssen uns klar sein, daß wir in der Elektro-Osmose eine Kondensatorwirkung vor uns haben, wobei das Lösungsmittel zwischen den längs den Porenwandungen einander sich gegenüberstehenden elektrischen Ladungen das Dielektrikum ist. Wir haben es bei der elektrischen Phasengrenzkraft also mit der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht zu tun. Wird einem die Rolle des Lösungsmittels als Dielektrikum bewußt, so ist auch die Bedeutung der Größe D in der Formel klar, und zugleich ergibt sich, daß die Elektro-Osmose (geradeso wie die übrige Elektrochemie) in erster Linie Bedeutung für wässerige Lösungen hat, denn das Wasser hat die höchste bekannte Dielektrizitätskonstante. Es soll damit nicht gesagt sein, daß sich nicht vielleicht noch wichtige elektro-osmotische Verfahren mit anderen Lösungsmitteln finden können[1]), aber der elektro-osmotische Flüssigkeitstransport durch „geladene" Diaphragmen hindurch wird bei Verwendung des Wassers den größten Effekt bei sonst gleichen Bedingungen aufweisen müssen. Ist D wesentlich kleiner als bei Wasser, so ist die anzulegende Klemmenspannung entsprechend zu erhöhen.

Es sei gleich darauf verwiesen, daß nach Coehn[2]) Stoffe höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv aufladen gegenüber solchen mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante. In diesem Sinne fand schon Quincke[3]), daß alle Körper, die sich negativ gegen Wasser laden und in diesem elektrophoretisch zur Anode wandern, sich in Terpentinöl entgegengesetzt aufladen und nach der Kathode zu bewegen. Ferner wandert Wasser in Glas- und Schellackkapillaren zur Kathode, Terpentin zur Anode.

Wenden wir uns nun zu den praktischen Ergebnissen, die mit Hilfe der Elektro-Osmose wässeriger Lösungen bei Verwendung von Diaphragmen erzielt werden können.

Wenn echte Lösungen geringer Leitfähigkeit als solche durch Diaphragmen im Potentialgefälle wandern, so ist es leicht möglich (wie schon Wiedemann angibt), 500 bis 600 mal so viel Flüssigkeit mit derselben Stromstärke zu transportieren, als gleichzeitig Ionen an den Elektroden abgeschieden werden. — Abgesehen von dieser Wirkung, die in manchen praktischen Fällen sogar unerwünscht sein kann, haben wir gesehen, daß der elektrische Strom vermittels der Ionen durch „neutrale" Diaphragmen geleitet werden kann, ohne daß erhebliche Flüssigkeitsverschiebung eintritt. Solche Vorgänge sind in der Elektrochemie schon weitgehend angewandt; man denke z. B. an den Griesheimer Prozeß zur Darstellung von NaOH, H und Cl; aber auch bei den in der Elektro-Osmose üblichen Verdünnungen, die einer spezifischen Leitfähigkeit von nur $\lambda = 100$ bis 500×10^{-6} reziproken Ohm im allgemeinen entsprechen, ist die Entfernung unliebsamer Ionen durch die Diaphragmen hindurch möglich.

Als Apparatur kommt hierbei die dreiteilige Zelle in Frage, welche durch Einlassen von zwei Diaphragmen in ein Gefäß gebildet wird. Die Elektroden befinden sich in den beiden äußeren Räumen, die zu behandelnde Flüssigkeit im Mittelraum.

In D. R. P. 291 672 (1914) und 295 666 (1915) findet sich eine Beschreibung von einer Reihe der damit erzielbaren Erfolge.

---

[1]) Z. B. D. R. P. 334 120 (1918) betreffs Reinigung von Erdöl durch hochgespannten Gleichstrom. [2]) Ann. d. Phys. *30*, 777, (1909).

[3]) Poggendorf's Ann. *113*, 513, (1861).

1. Ein Kolloid und ein anorganisches Salz sind im Mittelraum des Dreikammerapparates; Diaphragmen beiderseits Pergamentpapier. Beide Ionen wandern hinaus; der Mittelraum bleibt neutral.

2. Durch Verwendung positiver bzw. negativer Diaphragmen beschleunigt man die Abwanderung der Anionen bzw. der Kationen und verstärkt demnach die alkalische bzw. saure Reaktion des Mittelraumes. Häufig kann man so „ungeeignete" Elektrolyte entfernen und das neben den Ionen vorhandene Kolloid selbst zum Wandern bringen, wenn die Konzentration des „geeigneten" Elektrolyten überwiegt[1]).

3. Ist im Mittelraum NaCl zwischen einem Pergament-Diaphragma auf der — und einem Diaphragma aus tierischer Blase auf der + Seite, so wandert Cl^- schneller ab, der Mittelraum wird alkalisch.

4. Verschiedene Anionen lassen sich fraktionieren. Ein Gemisch von H_2SO_4 und Milchsäure befindet sich im Mittelraum zwischen einem Pergamentpapier auf der — und einer Viskosemembran auf der + Seite. Nur die SO_4^{--}-Ionen wandern durch die Viskose durch, reine Milchsäure bleibt zurück.

Endlich wird auf die Verhältnisse bei Rohrzucker und Leim hingewiesen, auf die wir aber noch etwas näher eingehen wollen. Es handelt sich um die zwei Fragen: a) Wie verhalten sich echt gelöste (also nicht kolloidale) Nichtelektrolyte? b) Wie verhalten sich echte Emulsionskolloide?

Für Frage a) liegen technisch wesentliche Probleme vor in der Reinigung von Zuckerarten, Alkaloiden, Glycerin und Celluloseestern. Die Frage der Zuckerreinigung auf elektro-osmotischem Wege ist von Graf Schwerin schon frühzeitig aufgegriffen worden[2]). Man braucht ein anodisches Diaphragma, das so positiv geladen ist, daß es die Anionen schnell hinausschafft, aber keine positive Elektro-Osmose der Lösung bzw. kein anodisches Abwandern des Zuckers zuläßt. Nur dann sind Verluste an Rohmaterial sowohl durch Abwanderung wie durch Inversion vermeidlich. Nachdem die Elektro-Osmose A.-G. derartige Diaphragmen neuerdings gefunden haben will, dürfte eine Lösung dieses wichtigen Problems jetzt im Bereich der Möglichkeiten erscheinen.

Es ist klar, daß die Kationen organischer Basen bei diesem Verfahren in den Kathodenraum abbefördert werden; aber eine große Zahl kolloider Verunreinigungen geht bei geeigneten kathodischen Diaphragmen mit fort. Ein anderer Teil der Kolloide wird nach Desadsorption der dispergierend wirkenden Ionen gel und läßt sich von der Lösung des Mittelraumes nunmehr bequem durch Filtration oder Zentrifugieren trennen; („Schrumpf-Osmose").

Eine wesensverwandte Anwendung der Elektro-Osmose ergibt sich bei der Entfernung der Alkaloide aus Pflanzenteilen sowie der Gewinnung derselben. So gelingt z. B. die Befreiung der Lupinensamen von Lupanin und den anderen (basischen) Bitterstoffen, die Entfernung des Nikotins aus dem Tabak usw., oder aber die Extraktion hochwertiger Alkaloide aus den sie enthaltenden Pflanzenteilen.[3])

Traube und seine Mitarbeiter haben in mehreren Arbeiten durch Elektrophorese ohne Diaphragmen die freien Alkaloidbasen angereichert

[1]) Vgl. auch Fr. Pat. 518119; C. Bl. 1921, IV, 330.
[2]) D. R. P. 124430 (1900), 148971 (1901), 152591 (1902).
[3]) Apparatur vergl. D. R. P. 352850 (1919).

und damit die toxikologische Wirksamkeit zugleich mit der steigenden Oberflächenspannung stark erhöht.[1])

Auf demselben Prinzip baut sich auch auf: die Reinigung des bei der Fettspaltung gebildeten Rohglycerins[2]) von Elektrolyten und färbenden Verunreinigungen und die Entfernung der fest adsorbierten letzten Reste von Säuren aus der Cellulose und den Celluloseestern[3]).

Wenden wir uns nunmehr zur Reinigung von Leim und Gelatine. Diese Substanzen sind typische Emulsionskolloide; und diese können aufgefaßt werden als Sole wabenförmiger Struktur, deren Poren bei der Quellung sich schwammartig voll Wasser saugen. Die mehr oder weniger abgebauten Glutinsubstanzen, aus denen sie bestehen, enthalten neben ziemlich vielen fest adsorbierten Elektrolyten, die aus dem Aufschluß der Knochen oder des Leders stammen, zahlreiche kolloide Verunreinigungen, Eiweißarten, Farbstoffe usw., die eine erhebliche Trübung verursachen. — Die Aufbereitung der Glutinkörper zerfällt in zwei Arbeitsgänge[4]).

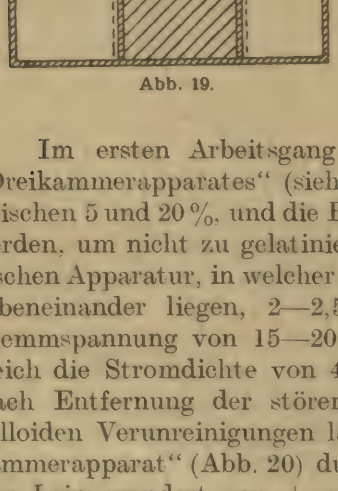


Abb. 19.

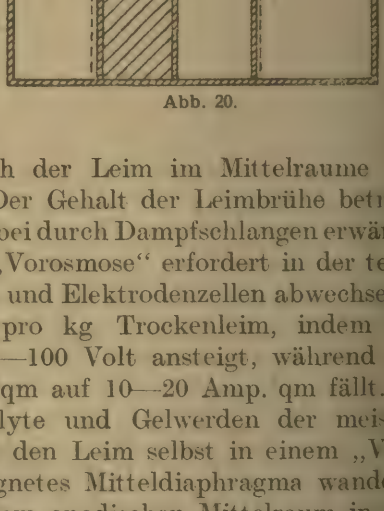


Abb. 20.

Im ersten Arbeitsgang befindet sich der Leim im Mittelraume des „Dreikammerapparates" (siehe Abb. 19). Der Gehalt der Leimbrühe beträgt zwischen 5 und 20 %, und die Brühe muß dabei durch Dampfschlangen erwärmt werden, um nicht zu gelatinieren. Diese „Vorosmose" erfordert in der technischen Apparatur, in welcher Brühenzellen und Elektrodenzellen abwechselnd nebeneinander liegen, 2—2,5 KW.-Std. pro kg Trockenleim, indem die Klemmspannung von 15—20 Volt auf 70—100 Volt ansteigt, während zugleich die Stromdichte von 40—50 Amp./qm auf 10—20 Amp./qm fällt. — Nach Entfernung der störenden Elektrolyte und Gelwerden der meisten kolloiden Verunreinigungen läßt man nun den Leim selbst in einem „Vierkammerapparat" (Abb. 20) durch ein geeignetes Mitteldiaphragma wandern. Der Leim wandert von + nach — aus dem anodischen Mittelraum in den kathodischen Mittelraum, während die Elektroden in den beiden Endräumen in reinem Wasser stehen. Ist der Elektrodenabstand 8—10 cm, so geht die Wanderung bei 110 Volt und 4—6 Amp./qm Stromdichte vor sich; der Energiebedarf stellt sich auf 6—7 KW.-Std. pro kg Trockenleim; das „elektroosmotische Äquivalent" beträgt im Mittel 22,5 g Trockenleim pro Ampere

[1]) Intern. Z. f. phys.-ch. Biol. *1*, 36 (1914); *2*, 107 (1915); Ber. D. Pharm. Ges. *25*, 379 (1915). [2]) D. R. P. 347154, 354235, 355546.
[3]) D. R. P. 296053 (1914). [4]) D. R. P. 293188, 293762 (1914).

stunde. Während so die Glutinsubstanzen im Stromgefälle das Mitteldiaphragma durchwandern, können die trübenden Eiweißkörper, Farbstoffe usw. den Leim nicht begleiten. Der Leim selbst ist stets gleich schwach sauer: die H^+-Ionenkonzentration beträgt etwa 2×10^{-5} [1]. Man erhält so einen Leim von ganz hervorragenden Eigenschaften, der völlig klar durchsichtig ist, und dessen Viskosität, Gallertfestigkeit und Schmelzpunkt gegen das Ausgangsmaterial erhöht sind, so daß seine Beschaffenheit sich der Gelatinenähert. Bei entsprechender Aufbereitung von Gelatine kommt man zu Produkten höchster Reinheit, die für medizinische und photographische Zwecke besonderen Wert bekommen dürften.

Anschließend wäre auf das ganze Gebiet der Eiweißchemie zu verweisen, für welches die Verwendung der Elektro-Osmose große Erfolge zu zeitigen verspricht. Die äußerst schwierige Fraktionierung und Reinigung der kolloiden Verbindungen kann hier auf neue Wege geleitet werden. Die Fundamente hierfür sind im Sero-Bakteriologischen Institut der Elektro-Osmose A.-G. gelegt worden. Ohne Zusatz fremder Reagenzien gelingt die Befreiung verschiedener Eiweißfraktionen von den sie begleitenden Ionen und ihre fraktionierte Anreicherung; so ist es möglich, den Antitoxingehalt von Heilseris gegenüber schädlichen Ballaststoffen zu konzentrieren. — Wesentlich für diese Erfolge sind wiederum die Diaphragmen spezifischen Potentials [2].

Im Serum bezeichnet man diejenige Eiweißfraktion, welche durch halbgesättigte Ammonsulfatlösung gefällt wird, als Globuline; Paraglobuline sind dann die in reinem Wasser noch löslichen Bestandteile der Globuline. Euglobulin ist die in reinem Wasser unlösliche Fraktion. Mit ganz gesättigter Ammonsulfatlösung werden die Albumine gefällt. — Bringt man nun Blutserum, welches in der Hauptsache ein Gemisch der erwähnten drei Eiweißfraktionen enthält, in einen geeigneten dreiteiligen Elektrolysiertrog und legt ein Spannungsgefälle an, so beobachtet man, analog wie beim Leim, zuerst die Abwanderung der Elektrolyte, mit denen auch Aminosäuren und andere Abbauprodukte die Diaphragmen passieren. Diejenigen dieser Abbauprodukte der genuinen Eiweißkörper, die zwar noch eiweißartigen Charakter haben, aber im Gegensatz zum genuinen Eiweiß bei Erwärmung nicht gerinnen, so z. B. Albumosen und Peptone, wandern unabhängig von der Acidität zur Kathode, ebenso wie es beim Leim meist der Fall ist [3]. Die genuinen Eiweißkörper dagegen wandern bei Gegenwart freier OH^--Ionen anodisch, in saurer Lösung kathodisch.

Die Durchlässigkeit der Diaphragmen für die einzelnen zu entfernenden Ionen ist je nach ihrer chemischen Natur verschieden (vgl. oben S. 896), und man muß daher von Fall zu Fall die Auswahl treffen. Allgemein braucht man auf der +-Seite ein schwach anodisches Diaphragma, da die Entfernung der sauren Anteile schwieriger ist als die der basischen.

[1]) Briefliche Mitteilung der Elektro-Osmose-A.-G. an den Referenten.

[2]) Engl. Pat. 151002 (1920); C. Bl. 1921. II. 151; Engl. Pat. 150318 (1920); C. Bl. 1921. II, 205; Engl. Pat. 150319; C. Bl. 1921. II, 205; Engl. Pat. 150328 (1920); C. Bl. 1921, II, 205; Engl. Pat. 150334; C. Bl. 1921. II, 205; Engl. Pat. 159511 (1921); C. Bl. 1921, IV, 217; Fr. Pat. 518119 (1919); C. Bl. 1921, IV, 330; Ruppel, Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. *30*, 314 (1920); Shearer, Chem. Centr.-Bl. 1919, III, 576. D. R. P. 355666 (1916); 356257; 354327 (1918). Das letzte Patent weist auf die Möglichkeit hin, den Arbeitsgang durch Umsatz von $(NH_4)_2SO_4$ mit Bariumacetat zu erleichtern.

[3]) Vgl. hierzu Mutscheller, Chem. Centr.-Bl. 1921. III, 8.

Ist das Minimum der Leitfähigkeit erreicht und damit der „isoelektrische" Punkt, so beginnt die Ausflockung des Euglobulins, wobei die vorher schwach alkalische oder neutrale Reaktion des Serums in eine sauere umschlägt. Das ausgefallene Euglobulin kann durch Zentrifugieren oder Filtrieren von den löslichen genuinen Eiweißkörpern abgeschieden werden. Die Albumine und Paraglobuline können nunmehr durch ihre Wanderungsgeschwindigkeit getrennt werden; jene wandern schneller ab. Es bleiben also zuletzt die Paraglobuline übrig.

Liegt ein antitoxisches Serum vor, so wandern alle etwa noch vorhandenen Toxine und Toxone kathodisch ab. Das Antitoxin wird durch den elektrischen Strom weder verändert noch von dem es tragenden genuinen Eiweißkörper desadsorbiert. Bei einer in dem angedeuteten Sinne durchgeführten elektro-osmotischen Aufarbeitung von antitoxischem Serum würde also resultieren ein reines Paraglobulin, das seinen Anteil an gebundenem Antitoxin behalten hat. Diese Fraktion ist von Haus aus relativ am stärksten mit Antitoxin beladen. Wenn man alle anderen Eiweißkörper entfernt hat, so ist naturgemäß in dem Endprodukt das Verhältnis Antitoxin: Eiweiß wesentlich höher geworden, als es anfangs war, so daß antitoxische Sera mit ursprünglich zu niedrigem Gehalt an Antitoxin-Einheiten nunmehr für die klinische Verwendung brauchbar geworden sind.

Beispiele für die im Prinzip dargestellte Arbeitsweise finden sich in den oben angegebenen Referaten der Patentliteratur.

Endlich sei noch kurz auf eine technische Anwendung der Elektro-Osmose hingewiesen, nämlich auf ihre beschleunigende Wirkung beim Gerben und Färben tierischer Häute und Felle. Da der Gerbvorgang auf einer Quellung und darauf folgenden Durchdringung zweier Kolloide, der Hautsubstanz und des Gerbstoffs, beruht, so ist es naheliegend, daß der elektrische Strom in den elektrolytarmen Gerbbrühen diese Vorgänge beschleunigt und gleichzeitig eine Schrumpf-Osmose in der Haut veranlaßt[1]). Diese Wirkung tritt sogar ein, wenn die Häute frei zwischen den Elektroden, aber senkrecht zu den Stromlinien hängen. Wesentlich ist nur, daß die Gerbstoffe, die als negative Kolloide zur Anode wandern, diese selbst nicht berühren dürfen: die Verhinderung der Oxydation der Gerbstoffe und zugleich die Entfernung unerwünschter basischer Bestandteile wird erreicht, wenn die Elektroden von geeigneten neutralen Diaphragmen umgeben sind und diese ständig von frischem Wasser durchspült werden. Die beschleunigende Wirkung der Elektro-Osmose tritt besonders in Erscheinung bei Gerbbrühen, in denen das Verhältnis der Gerbstoffe zu den Nichtgerbstoffen ein möglichst günstiges ist, da dann nur wenig Strom nutzlos zur Entfernung der unerwünschten Ionen verbraucht wird. — Auch bei kurzer elektro-osmotischer Gerbung wird das nachherige Fertiggerben der Häute im gewöhnlichen Farbengang, also ohne Strom, wesentlich beschleunigt.

Eine vollständige Durchfärbung oder Imprägnierung des gegerbten Leders mit verschiedenen Farbstoffen oder anderen Kolloiden kann ebenfalls durch Elektro-Osmose erreicht werden. —

Auch die Beizenfärbung von Textilstoffen soll sich nach Driessens[2]) Angabe durch den elektrischen Strom schnell und gleichmäßig bewerkstelligen

[1]) Foelsing, Z. f. Elektroch. *2*, 167, (1895). — D. R. P. 283285 (1913), 286678 (1914). [2]) Chem. Centr.-Bl. 1921, IV, 589. — Koll.-Z. *30*, 76 (1922).

lassen. Das Metall, dessen Salze als Beizen wirken, wird als Anode geschaltet unmittelbar gegenüber einer beliebigen Kathode. Zwischen den Elektroden ist das Textilgut gespannt. Ist dieses vorher mit Farbstoff imprägniert oder befindet sich der Farbstoff selbst im Bade aufgelöst, so bilden sich prächtige echte Beizenfärbungen auf der Faser. Drießen gibt als Beispiele Alizarin und Phloxin auf Baumwolle an mit Anoden von Mg oder Al, wobei Spannungen von 8—14 Volt 1 Minute lang angelegt werden. — Analog können Gewebe, die mit Natriumoleat getränkt sind, zwischen einer Graphitkathode und einer mit Wolle umkleideten Aluminiumanode ein Bad von Aluminiumacetat passieren, um wasserdicht gemacht zu werden.[2])

Nach Abschreiten dieser vielfachen Anwendungen der Elektro-Osmose drängt sich die Frage auf, wie man die Potentialdifferenz Diaphragma-Lösung die Phasengrenzkraft ε der oben erwähnten Gleichungen, bestimmt. Bis jetzt haben wir hierfür wohl nur einen Weg: die Anti-Osmose[1]). Ein Diaphragma befindet sich in einem Rohr fest eingebaut zwischen zwei Elektroden. Preßt man die Lösung, deren Potential gegen das Diaphragma zu ermitteln ist, unter einem bestimmten Drucke durch dieses hindurch, so wird eine E. M. K. erzeugt, die man an einem an den Elektroden anliegenden Voltmeter ablesen kann. Kennt man den Widerstand dieses Instrumentes, so findet man auch die elektrische Leistung in Watt = Ampere $\times$ Volt. Die Leistung steigt ceteris paribus proportional dem Quadrat des hydrostatischen Druckes und dem Feinheitsgrad der Diaphragmenporen. Im übrigen zeigt sich, da es sich ja um die genaue Umkehrung der Elektro-Osmose handelt, bei demselben Diaphragma eine Erhöhung der E. M. K. bei Zusatz „geeigneter" Elektrolyte, also solcher, die den Dispersitätsgrad erhöhen, eine Herabsetzung der E. M. K. bei Zusatz „ungeeigneter" Elektrolyte, welche die Gelbildung befördern[3]).

---

[1]) D. R. P. 228117 (1908). Coehn, Z. f. Elektroch. *16*, 586 (1910).

[2]) Verfahren von Tate; Chem. Zeitg. 1922, 255.

[3]) Vgl. auch Freundlich, Kapillarchemie, S. 230; von Smoluchowski, loc. cit. S. 372, 385, 391.

Reaktionen unter hohem Druck

bearbeitet von

Prof. Dr. **Kurt H. Meyer** in München.

Zum Arbeiten unter Druck ist man gezwungen, wenn man mit Flüssigkeiten, sei es als Lösungsmitteln, sei es als reagierenden Stoffen, oberhalb des Siedepunktes arbeiten will. Man kann dadurch manche Reaktion erzielen, die beim Siedepunkt nicht zustande kommt. Ferner ist es häufig vorteilhaft, Gase, die man miteinander oder mit Flüssigkeiten oder festen Körpern zur Reaktion bringen will, unter Druck anzuwenden, da durch die höhere Konzentration sowohl die Reaktionszeit abgekürzt, wie auch die Ausbeute erhöht werden kann. Durch die oft notwendige Temperaturerhöhung wird nämlich das Gleichgewicht im Sinne derjenigen Reaktion verschoben, welche unter Wärmeaufnahme vor sich geht, das ist meistens, falls es sich um ein Dissoziationsgleichgewicht handelt, im Sinne der Dissoziation. Durch erhöhten Druck dagegen wird das Gleichgewicht im Sinne einer Volumverminderung verschoben, was mit Verminderung der Molekelzahl verknüpft ist, falls Gase oder Dämpfe sich an der Reaktion beteiligen. Der Druck wirkt also im Sinne einer Assoziation, so daß es möglich ist, die Wirkung erhöhter Temperatur auf das Gleichgewicht und die Ausbeute durch erhöhten Druck zu kompensieren.

Das klassische Beispiel für den Wert des Druckes zeigt die Ammoniaksynthese von Haber: Um überhaupt meßbare Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickstoff und Wasserstoff zu erzielen, muß man mit der Temperatur so hoch gehen, daß das Gleichgewicht fast ganz zugunsten von Wasserstoff und Stickstoff, zuungunsten von Ammoniak liegt; durch hohen Druck wird das Gleichgewicht zugunsten des Ammoniaks verschoben (Verminderung der Molekelzahl) und so die Ausbeute erhöht.

Im allgemeinen läßt sich sagen: Das Gleichgewicht wird im gewünschten Sinne durch Druck beeinflußt bei allen Polymerisationen, bei Anlagerung von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd; im entgegengesetzten Sinne bei Spaltungen, z. B. bei katalytischen Depolymerisationen, Abspaltung von Wasser usw. Wenn es sich jedoch um keine einheitliche Spaltungsreaktion handelt, kann die Druckerhitzung andere Produkte liefern als die Erhitzung unter gewöhnlichem Druck und kann daher unter Umständen von Vorteil sein.

Da die Zahl der Reaktionen in Flüssigkeiten, die man zweckmäßig oberhalb des Siedepunktes unter Druck ausführt, allzugroß ist, sollen hier als „Hochdruckreaktionen" nur solche besprochen werden, bei denen man zu Drucken oberhalb etwa 30 Atm. kommt. Ferner sind Gasreaktionen unter Druck ausführlich behandelt. Über das Apparative vgl. Bd. I, S. 644.

I. Hydrolysen.

a) Hydrolyse aromatischer Halogenverbindungen.

Während aliphatisch gebundenenes Halogen leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden kann, ist es schwer, das aromatisch gebundene Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen. Der Austausch von Chlor, Brom und Jod gegen Hydroxyl in den Halogenbenzolen, also z. B. die Überführung von Chlorbenzol in Phenol mit Natronlauge, gelingt glatt erst bei 300°. Wendet man dabei weniger als 2 Mole Alkali an, so entsteht als Nebenprodukt Phenyläther[1]).

Darstellung von Phenol: 22,4 g Chlorbenzol werden mit 160 ccm 15%iger NaOH 20 Stunden im drehbaren Hochdruck-Autoklaven auf 300° erhitzt. Durch Ansäuern, Ausäthern und Destillieren werden 17,1 g Phenol und 1 g Phenyläther gewonnen.

Der gleiche Austausch gelingt glatt bei Chlortoluol, Brombenzol, Jodbenzol, weniger glatt bei Chlornaphthalin. Bereits bei etwas tieferer Temperatur soll die Reaktion vonstatten gehen, wenn man in methylalkoholischer Lösung arbeitet[2]).

p-Dichlorbenzol ist auf diese Weise in p-Chlorphenol, o-Dichlorbenzol in o-Chlorphenol, α-Chlornaphthalin in α-Naphthol umgesetzt worden.

Durch Zusatz von Kupfersalz oder von metallischem Kupfer, ja schon durch Arbeiten in kupfernen Gefäßen, kann die Hydrolyse der Halogenbenzole beschleunigt werden[3]).

Verhältnismäßig leicht lassen sich bekanntlich Halogennitrobenzole zu den entsprechenden Nitrophenolen, Halogenanthrachinone zu den entsprechenden Oxyanthrachinonen, Halogenarylsulfosäuren zu den entsprechenden Phenolsulfosäuren hydrolysieren.

b) Hydrolyse aromatischer Sulfosäuren.

Arylsulfosäuren lassen sich in ähnlicher Weise wie die Halogenbenzole durch verdünnte Natronlauge bei 300° spalten[4]). Aus Benzolsulfosäure kann man durch Erhitzen auf 320° mit verdünnter Natronlauge zum Phenol gelangen, aus m-Benzoldisulfosäure zur m-Phenolsulfosäure, aus α- und β-Naphthalinsulfosäure zu den entsprechenden Naphtholen. Dagegen wird in manchenFällen, beispielsweise bei der o- und p-Phenolsulfosäure die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten und als Reaktionsprodukt nur Phenol erhalten. In diesen Fällen muß man zur Alkalischmelze greifen, um die zweiwertigen

[1]) K. H. Meyer und F. Bergius, Ber. *47*, 3155 (1914).
[2]) D. R. P. 281175 Frdl. *12*, 155.
[3]) D. R. P. 284533, 286266, 288116 Frdl. *12*. 157 ff.
[4]) F. Willson und K. H. Meyer, B. *47*, 3160 (1914).

Phenole zu erhalten. In halogenierten Sulfosäuren wird zunächst das Halogen durch Hydroxyl ersetzt.

Darstellung von β-Naphthol: 10 g β-naphthalinsulfosaures Natrium geben mit 5 g Ätznatron in 50 ccm Wasser bei 50stündigem Erhitzen auf 300° 5,5 g reines β-Naphthol (90% Ausbeute).

c) Hydrolysen anderer Art.

Durch Wasser bei 250—300° werden selbst die beständigsten Cyanide, nämlich die Eisencyanwasserstoffverbindungen vollständig zu Ammoniak und ameisensaurem Salz hydrolysiert[1]).

II. Einführung der Aminogruppe.

Durch Erhitzen von Chlor- oder Brombenzol mit konzentriertem wässerigem Ammoniak auf 300° läßt sich in schlechter Ausbeute Anilin erhalten[2]). Bedeutend besser und schon bei niederer Temperatur soll die Reaktion bei Gegenwart von Kupfersalzen vor sich gehen[3]).

Darstellung von Anilin nach Angabe des D. R. P. 204951: 200 Teile Chlorbenzol werden mit 600 Teilen 25proz. wässeriger Ammoniaklösung und 25 Teilen Kupfervitriol auf 180° und zum Schluß auf 200° während etwa 20 Stunden erhitzt. Die Ausbeute an Anilin beträgt 80% der Theorie.

Diese Methode läßt sich ausdehnen auf die Homologen des Chlorbenzols, ferner auf p-Chlorbenzolsulfosäure, aus der sich leicht Sulfanilsäure gewinnen läßt, endlich auf die Darstellung von p-Phenylendiamin aus p-Dichlorbenzol. Auch läßt sich in analoger Weise das p-Chlorphenol mit Ammoniak und Kupfersulfat unter Druck zum p-Aminophenol umsetzen.

Ersetzt man bei dieser Methode das Ammoniak durch primäre aliphatische Basen, so kommt man zu den entsprechenden substituierten Derivaten[4]).

Verhältnismäßig leicht gelingt der Austausch der Halogene gegen die Aminogruppe bei Halogensulfosäuren und Nitrohalogenbenzolen, etwas weniger leicht, aber doch ziemlich glatt bei halogenierten Carbonsäuren[5]). Bemerkenswert ist, daß das zur Carbonylgruppe orthoständige Chlor leichter beweglich ist, als das paraständige, so daß man den Austausch auf der Zwischenstufe aufhalten kann.

Darstellung von 4-Chlor-2-aminobenzoesäure: 191 Teile 2,4-Dichlorbenzoesäure werden mit 800 Teilen 30proz. wässeriger Ammoniaklösung und 2 Teilen Kupfer 50 Stunden unter Rühren im Autoklaven auf 120° erhitzt. Alsdann wird das überschüssige Ammoniak durch Kochen ausgetrieben, die Lösung filtriert und mit der eben ausreichenden Menge Salzsäure gefällt; das erhaltene Produkt ist nahezu chemisch reine 4-Chlor-2-aminobenzoesäure. Sie kann, wenn nötig, durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Soda oder Natriumacetat gereinigt werden.

Auch komprimiertes Ammoniak läßt sich zu Umsetzungen unter Druck verwenden, wobei ebenfalls Kupferchlorid in manchen Fällen vorteilhaft

---

[1]) Haackh, D. R. P. 281044 Frdl. *12*, 62.

[2]) K. H. Meyer und Bergius l. c.

[3]) D. R. P. 204951, 205150, 202170, 204848, 202564, 202565, 205415, 202566 Frdl. *9*, 116 ff.

[4]) D. R. P. 205415 Frdl. *9*, 120.

[5]) D. R. P. 244207, Frdl. *10*, 171.

zugesetzt werden kann. In den meisten Fällen jedoch verläuft die Umsetzung mit komprimiertem Ammoniak nicht sehr glatt. Man erhält beispielsweise durch Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von etwas Jod und Kupfer mit überschüssigem komprimiertem Ammoniak bei 140° das Guanidin-Chlorhydrat in einer Ausbeute von 35—40%[1]).

Amide der Carbonsäuren lassen sich durch Erhitzen der betreffenden Ammoniumsalze unter Druck erhalten. Beispielsweise wird Acetamid durch mehrstündiges Erhitzen von Ammoniumacetat auf 220°—230° erhalten[2]); neuerdings ist die Darstellung von Harnstoff durch Erhitzen von kohlensaurem Ammoniak unter Druck zu einem technischen Verfahren ausgestaltet worden[3]).

III. Isomerisationen und Polymerisationen.

Manche Verbindungen werden durch Erhitzen unter Druck, besonders bei Gegenwart von Katalysatoren umgelagert. Beispielsweise wird aus Cyclohexan durch Erhitzen auf 400° bei Gegenwart von Tonerde Methylcyclopentan gebildet[4]). Deswegen ist bei allen Reaktionen, z. B. auch bei Hydrierungen (s. unten) unter Druck die Möglichkeit der Umlagerung in Betracht zu ziehen.

Druckerhitzung mit Aluminiumchlorid kann zu Abspaltung von Wasserstoff, zu Polymerisationen und Depolymerisationen, zu Wanderung von Alkylgruppen usw. führen[5]).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, Isoamylen usw. polymerisieren sich beim Erhitzen unter Druck zu einem Gemenge von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen[6]). Druckpolymerisationen dienen in der Schmierölindustrie zur Verdickung von Ölen[7]).

Reaktionen mit komprimierten Gasen.

1. Reaktionen mit Wasserstoff.

a) Reduktion von Carbonaten zu Formiaten.

Durch Wasserstoff unter Druck lassen sich Carbonate glatt zu Formiaten reduzieren[8]), falls man Palladiumschwarz als Katalysator zusetzt.

Darstellung von Natriumformiat: 200 ccm einer 5proz. Kaliumbicarbonatlösung und 1,5 g Palladiummohr werden mit Wasserstoffgas bei 70° und einem Druck von 60 Atm. intensiv durchgerührt. Hierbei werden 75% des vorhandenen Bicarbonates in ameisensaures Salz umgewandelt.

---

[1]) Stähler, B. *47*, 909 (1914). [2]) Hofmann, B. *15*, 979 (1882).
[3]) B. A. S. F.: D. R. P. 295075; 301279; 301715.
[4]) Ipatiew, B. *44*, 2991 (1911).
[5]) Friedel und Crafts, C. R. *100*, 692; Fischer, B. *49*, 252 (1916).
[6]) Ipatiew, B. *44*, 2978 (1911); Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, 328 ff. (1913).
[7]) D. R. P. 310075; vgl. auch Schneider in Fischers Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle, Bd. II, 145 (1917).
[8]) Bredig und Carter, B. *47*, 541 (1914); D. R. P. 283895. Frdl. *12*, 63. Vgl. auch Fischer und Prziza, B. *47*, 256 (1914).

b) Anlagerung von Wasserstoff an Doppelbindungen und aromatische Ringsysteme.

Wasserstoff lagert sich bei Gegenwart von Platinmohr oder von fein verteiltem Nickel bereits bei gewöhnlichem Druck an Doppelbindungen an; in der Technik wird hiervon bei der Fetthärtung Gebrauch gemacht[1]).

Durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes wird die Geschwindigkeit der Anlagerung erhöht. Man kann so in vielen Fällen, in denen die Hydrierung bei gewöhnlichem Druck allzu langsam geht, ein brauchbares Resultat erzielen.

An Stelle von Nickel kann man, wie Ipatiew[2]) in vielen Arbeiten gezeigt hat, auch Nickeloxyd verwenden. Allerdings muß man dann mit der Temperatur auf 200° hinaufgehen, während man bei gut wirkendem Nickelkatalysator — z. B. nach Kelber[3]) — auch bei tieferen Temperaturen arbeiten kann. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man mit Wasserstoff unter hohem Druck bei gut wirksamen Nickel- oder Platinkatalysatoren und guter Rührung noch manche bis jetzt widerspenstige Substanz wird hydrieren können.

Von der Hydrierung mit Nickel unter Druck im Rührautoklaven wird bei der Darstellung der hydrierten Naphthaline Gebrauch gemacht; Tetrahydronaphthalin (Tetralin) und Dekahydronaphthalin (Dekalin[4])) werden technisch so in großer Quantität gewonnen.

Ipatiew verfuhr meist folgendermaßen: Er schloß 25 g Substanz im Hochdruckautoklaven zusammen mit 2 g käuflichem Nickeloxyd oder Oxydul ein, preßte 100—200 Atm. Wasserstoff darauf und erhitzte auf 200—250°.

Er hydrierte folgende Substanzen:

Benzol zu Hexahydrobenzol, Naphthalin zunächst zu Tetrahydronaphthalin, dann bei weiterem Zupressen von H und Erhitzen zu Dekahydronaphthalin, Diphenyl zu Dicyclohexyl, α- und β-Naphthol zu α- und β-Dekahydronaphthol, Phenol zu Hexahydrophenol, Anilin zu Hexahydroanilin neben Dicyclohexylamin und Cyclohexylanilin, Diphenylamin zu Dicyclohexylamin, Chinolin zu Dekahydrochinolin, Anthracen stufenweise zu Tetrahydroanthracen und Dekahydroanthracen, schließlich zu Perhydroanthracen, das Phenanthren entsprechend; Fluoren zu Dekahydrofluoren. Acenaphten gab bei 300° Tetrahydroacenaphten, bei weiterer Behandlung Dekahydroacenaphten. Reten wird in Perhydroreten verwandelt.

Ersetzt man das Nickeloxyd durch Kupferoxyd, so kann man in einigen Fällen die Reduktion bei einer Zwischenstufe aufhalten. Während z. B. Zimtsäure bei Gegenwart von Nickeloxyd glatt zu Cyclohexylpropionsäure reduziert wird, bleibt bei Gegenwart von Kupferoxyd als Katalysator die Reduktion bei der Phenylpropionsäure stehen.

c) Reduktion von Ketonen, Zuckern, Nitroverbindungen usw.

Nach der Ipatiewschen Methode lassen sich auch Ketone reduzieren; Aceton z. B. zu Isopropylalkohol, Benzophenon zu Diphenylmethan[5]). Auch

[1]) Lit. siehe bei Fahrion, Härtung der Fette, Braunschweig 1915; siehe auch Kapitel „Katalyse" dieses Bandes.

[2]) Ipatiew, B. *40*, 1281 (1907); *41*, 991 (1908); *42*, 2092 (1909); *44*, 3461 (1911).

[3]) Kelber, B. *49*, 55 (1916); *49*, 1868 (1916); *50*, 305 (1917).

[4]) D. R. P. 300052. Pat.-Anm. T 21816 Kl. 12o; Schroeter, A. *426*, 13 (1921).

[5]) Ipatiew, B. *40*, 1286 (1907); *44*, 3459 (1911).

Glucose und Fructose können bei 130° in d-Sorbit bzw. d-Mannit übergeführt werden; hierbei soll eine Mischung von Nickel und Nickeloxyd vorteilhaft sein[1]).

Tonerde wirkt beim Erhitzen unter Druck ebenso wie beim Überleiten erhitzter Gase. Sie spaltet aus Alkoholen Wasser ab unter Bildung von Olefinen. Durch Kombination der Wasserstoffhydrogenisation mit der Tonerdewirkung kann man nun eine vollständige Reduktion hydroxylhaltiger, aromatischer Verbindungen erzielen, indem zunächst wohl alle Doppelbindungen mit Wasserstoff abgesättigt und dann die Hydroxylgruppen als Wasser abgespalten werden, worauf die neugebildeten Doppelbindungen nun ebenfalls der Hydrogenisation anheimfallen[2]). Borneol und Campher werden zum Isocamphan reduziert, Carvomenthon zum Menthan.

Aromatische Nitroverbindungen werden nach Girsewald[3]) durch Wasserstoff unter hohem Druck und hoher Temperatur bei Gegenwart von Wasser und Katalysatoren, insbesondere Eisen, zu Aminen reduziert. Es scheint aber nach Angabe der Patentschrift, als ob Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen seien und als ob die Reaktion unter Umständen auch explosionsartig verlaufen könne.

d) Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Hydrierung.

Höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe zerfallen bei der Erhitzung unter Druck einerseits in leichtere, andererseits in hochmolekulare asphaltähnliche Kohlenwasserstoffe (Cracking-Prozeß). Läßt man nach dem Vorschlag von Bergius[4]) diese Druckerhitzung unter hohem Wasserstoffdruck vor sich gehen, so überwiegen die leichteren Kohlenwasserstoffe unter den anderen Produkten, da offenbar an den Spaltstellen sofort Wasserstoff eintritt und eine Polymerisation verhindert. Die besten Temperaturen für die Reaktionen sind 400—500°. Bei Gegenwart von elektrolytischem Eisen soll man in der Temperatur heruntergehen können[5]).

e) Hydrierung von Kohle.

Auch gepulverte Steinkohle wird nach Bergius durch Wasserstoff unter Druck zu einem Gemisch flüssiger Verbindungen hydriert und aufgespalten[6]).

2. Reaktionen mit Kohlenoxyd.

a) Bildung von Formiaten.

Formiate werden technisch bekanntlich durch Einwirkung von Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigem Wassergas unter Druck auf wässerige oder feste gepulverte Alkalien dargestellt[7]). Man arbeitet bei 150—170° und 6—8 Atm. Druck.

---

[1]) Ipatiew, B. *45*, 3224 (1912). [2]) Ipatiew, B. *45*, 3205 (1912).

[3]) D. R. P. 281100. Frdl. *12*, 111.

[4]) D. R. P. 301348. Bergius, Die Anwendung hoher Drucke bei chem. Vorgängen (verlegt bei Knapp, Halle 1913). Z. ang. *34*, 341 (1921).

[5]) Tern. D. R. P. 341295. [6]) D. R. P. 301231 und Z. ang. *34*, 341 (1921).

[7]) D. R. P. 86419, 179515, 212844, 212641, 209417; Frdl. *4*, 20; *8*, 60; *9*, 74, 73, 71. Siehe auch Ullmann, Enzyklopädie d. t. Chemie, Bd. I, 343.

b) Darstellung von Ameisensäureester.

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter hohem Druck auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht Ameisensäureester[1])

$$C_2H_5OH + CO = C_2H_5O \cdot COH.$$

Darstellung von Ameisensäureester: 60 g Natriumäthylat werden in 600 g absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd unter einem Druck von 300 Atm. im Autoklaven mehrere Stunden einwirken gelassen. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wird neben unverändertem Alkohol und Natriumäthylat etwa 420 g Ameisensäureester erhalten.

c) Synthese von Formamid.

Kohlenoxyd vereinigt sich mit Ammoniak bei 200° unter einem Druck von 260 Atm. in geringer Quantität zu Formamid[2]).

d) Synthese aromatischer Aldehyde.

Während man bei der Anwendung des Kohlenoxyds unter Atmosphärendruck nur unter Zusatz von Kupferchlorür, Aluminiumchlorid und Salzsäure, Kohlenoxyd in die aromatischen Reste, z. B. in Toluol, einführen kann (Synthese nach Gattermann), gelingt bei Anwendung von Hochdruck die Reaktion leicht bei alleinigem Zusatz von Aluminiumchlorid[3]).

Darstellung von Benzaldehyd: Man bringt in einen eisernen Autoklaven 1 Liter Benzol und 450 g Aluminiumchlorid und leitet etwas gasförmige Salzsäure ein. Darauf wird der Apparat geschlossen, auf 40—50° erwärmt und unter Schütteln einige Stunden lang Kohlenoxyd unter einem Druck von 90 Atm. eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, Benzaldehyd und unverändertes Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und nach einer der üblichen Methoden getrennt. Ausbeute: 300 g reiner Benzaldehyd, d. i. 85% der auf Aluminiumchlorid berechneten theoretischen Ausbeute.

e) Katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter Druck.

Kohlenoxyd wird von hochkomprimiertem Wasserstoff bei 300—400° und bei Anwesenheit von Katalysatoren zu einem Gemenge verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe, Aldehyde usw., reduziert und kondensiert[4]).

3. Reaktionen mit Sauerstoff.

Beim Arbeiten mit Sauerstoff unter Druck ist größte Vorsicht geboten, da er mit organischen Substanzen explosible Gemenge bildet. Daher liegen auch über Druckoxydationen nur wenig Angaben, fast nur aus dem Mülheimer Institut für Kohlenforschung, vor[5]). Nach Schrader[6]) kann man durch Sauerstoff unter Druck bei 200—260° Kohlenwasserstoffe in wässerigalkalischer Suspension oder Emulsion oxydieren. Naphthalin geht so bei 210° in Phtalsäure über, Anthracen hauptsächlich in Anthrachinon, daneben entstehen Naphthalin-2,3-dicarbonsäure und Phtalsäure. Toluol gibt Benzoesäure. Die Druckoxydation wird durch Kupfersalze beschleunigt;

[1]) Stähler, B. *47*, 580 (1914).
[2]) K. H. Meyer und Ludwig Orthner, B. *54*, 1705 (1921).
[3]) D. R. P. 281212 Frdl. *12*, 169. [4]) D. R. P. 293787. Frdl. *12*, 899.
[5]) Fischer, Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle, Bd. IV, 26 ff. (1919).
[6]) Fischer, Ges. Abh. z. K. d. Kohle, Bd. IV, 310 (1919).

Anthracen läßt sich bei Anwesenheit von ammoniakalischer Kupferlösung mit Sauerstoff zu Anthrachinon oxydieren[1]).

4. Reaktionen mit Stickstoff.

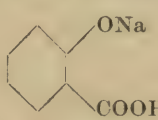
Synthese von Cyaniden.

Durch Einwirkung von Stickstoff von 60 Atm. Druck auf hocherhitzte Mischung von Kohle und Alkalicarbonaten werden in einer Ausbeute von 74 und mehr Prozent Alkalicyanide erhalten[2]).

5. Reaktionen mit Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd unter Druck wird vor allem bei der Salicylsäure-Synthese in ihrer heutigen Form angewandt[3]).

Auf wasserfreies gepulvertes Natriumphenolat läßt man in einem Rührautoklaven bei 100° Kohlendioxyd einwirken, dessen Druck allmählich auf 6 Atm. gesteigert wird. Dabei entsteht unter Anlagerung des Kohlendioxyds an das Natriumphenolat in annähernd quantitativer Ausbeute ein Salz der Salicylsäure, wahrscheinlich die Phenolnatrium-o-carbonsäure



aus der sich Salicylsäure durch Lösen in Wasser und Ansäuern gewinnen läßt[4])

Auch in den Kern aromatischer Amine läßt sich die Carboxylgruppe einführen, wenn man die durch Einwirkung von Magnesium-Halogenalkylen auf Amine erhältlichen Halogenmagnesiumanilide RNHMgJ der Einwirkung von Kohlendioxyd bei hoher Temperatur aussetzt, doch hat das Verfahren, das von Houben in zahlreichen Arbeiten studiert wurde, vorläufig kaum praktisches Interesse[5]).

6. Andere Gase.

Druckreaktionen mit anderen Gasen, die technisch zugänglich sein könnten (z. B. Acetylen, Äthylen, SO_2, NO_2) sind kaum ausgeführt worden. Chlormethyl unter Druck läßt sich zu Alkylierungen verwenden.

---

[1]) D. R. P. 292681.
[2]) Stähler, B. *49*, 2292 (1916).
[3]) D. R. P. 31240, 33635, 38742. Frdl. *1*, 234ff.
[4]) Tijmstra Bz., B. *38*, 1375 (1905); *39*, 14 (1906); *45*, 2837 (1912).
[5]) Houben, B. *37*, 3978 (1904); *42*, 3729 (1909); *42*, 4488 (1909); *42*, 4815 (1909).

Belichten

von

Prof. Dr. **J. Houben** in Berlin.

(Mit 21 Abbildungen, 2 Tafeln und 1 Kurve.)

Einleitendes.

Wenn die Erhaltung und Entwicklung bestimmter Verhältnisse an die Fortwirkung der Faktoren gebunden erscheint, die sie geschaffen haben, so dürfen wir im Hinblick auf die enge Gebundenheit der unserer Beobachtung zugänglichen Lebensvorgänge an das Licht dieses als das Zeugungsmittel alles Lebens und damit als die Hauptkraftquelle der Erde betrachten. Gegenüber dem großen Umriß der lichtchemischen Naturvorgänge auf- und abbauender Art, der Assimilation im Pflanzenreich z. B., erscheint die Verwendung des Lichts im chemischen Laboratorium zur Erzielung chemischer Umsetzungen auffallend geringfügig, trotzdem in den letzten Jahrzehnten eine zunehmende Zahl von Forschern sich darum bemüht. Es ist wohl in der Hauptsache das Fehlen der modernen starken Lichtquellen neben der unbotmäßigen Eigenart des Sonnenlichts gegenüber einer ständigen Bereitschaft der Wärmequellen gewesen, was den Chemiker von vornherein zu Tiegel und Retorte an seine Feuerstätte wies. Doch auch die Kohle ist aufgespeicherte Lichtenergie wie das Holz, aus dem sie entstand, und ihre Masse geschöpft aus der Kohlensäure der Luft durch das vom Licht erzeugte und in Wirksamkeit gesetzte Chlorophyll[1]).

Der großen Zahl in der Wellenlänge voneinander verschiedener Strahlen und den mit ihr gegebenen Möglichkeiten von Beeinflussungen der Stoffe scheint die Vielfältigkeit der stofflichen Welt durchaus zu entsprechen. Das von den Wärmestrahlen, einem kleinen Teil der strahlenden Energie, dem Chemiker Geleistete wird sich daher durch geeignete Ausnutzung der anderen Strahlenbezirke vielleicht weit überbieten lassen. So stellen sich dem Photochemiker um so größere und dankbarere Aufgaben, als die Licht-

[1]) Bei der Assimilation beruht die photochemische Synthese keineswegs allein auf dem Chlorophyll. Siehe G. E. Briggs, C. *1920*, III, 487. — Sie wird übrigens auch durch die gelben Chromatophoren vermittelt.

Das Wachstum von Zwiebeln, Rüben, Bohnen wird durch Zufuhr elektrischen Lichts bedeutend gefördert, bei einigen Algen gehemmt: Tjebbes und Uphof, Lw. Jbb. *56*, 313; C. *1921*, III, 793. — Vgl. a. Weevers, Kon. Akad. Wet. Wisk. en Nat. *30*, 46; C. *1921*, III, 882.

energie unablässig der Erde zuströmt und ihr Versiegen nicht wie das unserer Kohlenlager in absehbarer Zeit zu befürchten steht.

Die überragende Bedeutung, die sich die Lichtchemie bereits für die Wiedergabe von Schrift und Bild in der Photographie, Photolithographie, Kinematographie usw. gesichert hat, mag im Verhältnis stehen zu dem, was wir auf anderem Gebiete, dem der Synthese, von ihr erwarten dürfen.

A. Allgemeiner Teil.

Was die Behandlung des Stoffes im allgemeinen Teil betrifft, so ist keineswegs auf alle theoretischen Darbietungen über die chemische Wirkung des Lichts, vielmehr nur auf eine Anzahl wesentlich erscheinender Begriffe eingegangen worden.

Die Meßmethoden wurden als wesentlich physikalischer Art vorläufig zurückgestellt (Photometrie, Aktinometrie).

1. Geschichtliches.

Schon Aristoteles macht eine Bemerkung über die Notwendigkeit des Lichts für die Bildung des Farbstoffs der Purpurschnecke, Vitruvius, der Baumeister Caesars, behandelt um 50 v. Chr. die Veränderlichkeit der Malerfarben, und Plinius, um 30 n. Chr., zählt eine Reihe lichtunechter auf. Julius Pollux im II., Philostratos im III. und Eudoxia, die Tochter des byzantinischen Kaisers Konstantin VIII., gegen Ende des X. Jahrhunderts n. Chr., kennen wie Aristoteles die Entstehung des Schneckenpurpurs. Die Notwendigkeit des Lichts zum Ergrünen der Blätter wurde von Ray schon richtig erkannt[1]). Cole (1685 n. Chr.) beobachtet die Verfärbung des Saftes von Schalentieren, Homberg (1694) die Schwärzung mit Silbernitrat benetzter Knochen, der russische Großkanzler Graf Bestuscheff (1725) die Entfärbung von alkoholischem Ferrichlorid durch Licht. Joh. H. Schultze (1727) entdeckt die Lichtempfindlichkeit des Silbercarbonats, die er bereits zu Schattenphotographien benutzt, Hellot (1737) die Verwendbarkeit des Silbernitrats zur Herstellung von Lichtbildern auf Papier und von sympathetischer Tinte, Beccari (1731—57) die des Silberchlorids, die Entfärbung von Pflanzenfarbstoffen und das Auftreten der Phosphorenz bei gewissen Stoffen nach der Belichtung. Du Hamel de Monceau bespricht die lichtchemische Bildung des Farbstoffs aus der Purpurschnecke[2]) und aus Conchilien der Provence, wobei er bereits das blaue Licht als das wirksamste erkennt, Priestley (1772) verschiedene Lichtreaktionen; der schwedische Chemiker Bergmann in Upsala (1776) erkennt die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze als ihre allgemeine Eigenschaft und die lichtchemische Zersetzung von Oxalsäure-Sublimatlösungen (Bildung von Calomel). Scheele (1777)[3]) findet die lichtchemische Reduktion von Goldchloridlösungen und die besondere Wirksamkeit der violetten Strahlen, und Joh.

[1]) Ray, Historia plantarum (London 1685).
[2]) S. Tjadden-Moddermann, C. W. *6*, 763; C. *1909*, II, 1406.
[3]) Scheele, Lehrbuch der Luft und des Feuers.

Senebier (Genf, 1782) beschreibt eine ganze Anzahl von Sonnen-Lichtwirkungen an organischen und unorganischen Stoffen in einem besonderen Buche. In der Folge beschäftigten sich Rumford[1]), Wollaston[2]), Herschel[3]), Berthollet[4]), Gay-Lussac und Thénard[5]), Fourcroy[6]), A. v. Humboldt[7]), Chevreul[8]), Cloëz[9]) und viele andere Chemiker mit dem Gegenstande[10]).

Von neuesten Arbeiten seien namentlich die Untersuchungen von Willstätter und Stoll über den Assimilationsprozeß der Pflanzen und das ihn mit Hilfe des Lichts vermittelnde Chlorophyll erwähnt[11]).

2. Beziehungen der Intensität und Absorption zur chemischen Wirkung des Lichts.

Besteht das Licht, wie in der Regel, aus einer großen Anzahl von Strahlen ganz verschiedener Schwingungszahlen, so ist verständlich, daß, wie es nicht mit jedem Substrat, so dieses nicht mit Strahlen beliebiger Wellenlänge in gleicher Weise reagieren wird. Vielmehr ist erwiesen, daß verschiedene Strahlungen sich photochemisch entgegenarbeiten können[12]). Es wird mithin sehr von der Art des bestrahlten Systems, seiner Reaktionsfähigkeit und Labilität, ferner den diese beeinflussenden Faktoren, z. B. Aggregat-

---

[1]) Rumford, Philos. papers I.

[2]) Wollaston, Gilberts Ann. *39*, 291 (1811).

[3]) Herschel, Philos. Mag. 1843.

[4]) Berthollet, Essai de Statique chimique I, 189 (1803).

[5]) Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques II, 186 (1811).

[6]) Fourcroy, Philos. chim.

[7]) Vgl. M. Speter, Ch. Z. *33*, 1353; C. *1910*, I, 720.

[8]) Chevreul, D. *65*, 63 (1837); Einw. des Lichts auf Farbstoffe.

[9]) Cloëz, Jahrbuch von Kopp u. Will, *1861*, 5, 369, 370.

[10]) Siehe z. B. Bequerel, Annales [3], IX, 257 (1843). — Eine gute historische Übersicht gibt A. Kandurche, Über die chem. u. physiol. Wirkungen des Lichts. Marburg 1834.

Ausführliche historische Angaben findet man in Eders Handbuch der Photographie (2. Aufl., Halle 1906), in den Historischen Notizen von Plotnikows Lehrbuch der Photochemie (Berlin und Leipzig 1920), z. B. S. 90—92, 96—97, 98—100. (Dort ist auch eine Übersicht über zusammenfassende Werk lichtchemischen Inhalts gegeben. S. 100—101.) Weiter sei erwähnt K. Schaum, Handbuch der Photochemie. I. Teil (Leipzig). (Bis jetzt leider unvollendet.) A. Benrath, Lehrbuch der Photochemie (Heidelberg 1913), und von zusammenhängenden Darstellungen und Vorträgen noch R. Luther, Aufgaben der Photochemie. — F. Weigert, Die chem. Wirk. des Lichts: Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. XVII, S. 183—310 (1912). — G. Ciamician, Photochemie der Zukunft, Stuttgart, 1913 (Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr.). — H. Stobbe, El. *1908*, 33. — E. Paterno, G. 1909—1914. (Eine Sonderausgabe in deutscher Übersetzung ist 1914 in Rom, Verlag Italia, Via Ripetta 39, erschienen.) — P. J. Montagne, C. W. 7, 551; C. *1910*, II, 434. — J. Lifschitz, C. W. *19*, 21 (1922). Über die quantentheoretischen Grundlagen der Photochemie siehe E. Warburg, Z. El. *26*, 54; C. *1920*, I, 518.

[11]) Willstätter und Stoll, Unters. ü. d. Ass. d. Kohlensäure (J. Springer 1918): — Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll (J. Springer 1913). — Siehe auch E. Reinau, Kohlensäure und Pflanzen, W. Knapp, Halle; Ch. Z. *1911*, 545; *1919*, Nr. 88. — Mazé, C. r. *172*, 173; C. *1921*, I, 632 weist dem Hydroxylamin eine grundlegende Bedeutung für den Assimilationsvorgang zu.

[12]) M. Trautz, Ph. Z. 7, 899; C. *1907*, I, 925. — A. Tian, C. r. *155*, 141; C. *1912*, II, 798; C. r. *156*, 1063; C. *1913*, I, 1849.

zustand, Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur, Gegenwart positiver und negativer Katalysatoren, abhängen, nicht nur, ob eine Lichtreaktion eintritt, sondern auch, welche Strahlen des komplexen Lichtes wirksam werden.

Aus dem Gesetz von der gleichmäßigen Abnahme aller Lichtstrahlen mit dem Quadrat der Entfernung ergibt sich, daß das Wirksamkeitsverhältnis der einzelnen Strahlen — die sich, wie erwähnt, unter Umständen photochemisch entgegenarbeiten können — zueinander bei Änderung der Intensität der Bestrahlung dasselbe bleiben wird. Dementsprechend hat sich auch das Verhältnis der Intensität der Bestrahlung zur photochemischen Wirkung als ausschließlich von dem Produkte aus Intensität und Dauer der Belichtung abhängig erwiesen, wobei natürlich rein chemische Reaktionsfolgen des photochemischen Prozesses aus dem Spiel zu lassen sind.

Nach einem zuerst von v. Grotthuß[1]), dann von Draper[2]) ausgesprochenen Gesetz können nur solche Strahlen chemisch wirken, welche absorbiert werden[3]). Die Frage, ob Intensität des auffallenden Lichts oder absorbierte Lichtmenge die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen bedingt, ist von Goldberg[4]) mehr im erstgenannten Sinne behandelt, von Weigert[5]) im letztgenannten beantwortet worden. Nach Winther[6]) ist die Möglichkeit ihrer Entscheidung nur gering, weil beide Annahmen zu gleichen Geschwindigkeitsformeln führen.

Mit dem v. Grotthuß-Draperschen Gesetz ist nicht gesagt, daß die zum Ablauf einer durch Bestrahlung eingeleiteten Reaktionsfolge nötige Gesamtenergie aus der Strahlungsenergie stammen muß. So kann z. B. ein photochemisch erzeugter Katalysator eine völlige Überlagerung der photochemischen Wirkungen durch rein chemische herbeiführen. Die experimentelle Feststellung des Verhältnisses der absorbierten Lichtmenge zur photochemischen Wirkung kann daher nur an Systemen vorgenommen werden, in welchen man rein chemische Umsetzungen sowohl der ursprünglichen wie der photochemisch erzeugten Bestandteile auszuschalten oder mit dem ihnen zukommenden Betrage in Rechnung zu stellen vermag.

Aber auch bezüglich der rein photochemischen Wirkung ist Proportionalität zwischen absorbierter strahlender Energie und der Menge modifizierter Materie für komplexes Licht nur ausnahmsweise zu erwarten. Sie ist nur dann möglich, wenn der Ausnutzungskoeffizient für alle Strahlungen der betreffenden Lichtquelle der gleiche ist und durch irgendwelche Änderungen des bestrahlten Systems bezüglich Temperatur, Konzentration oder der Zusammensetzung nicht beeinflußt wird. Über die Berechnung des Ausnutzungskoeffizienten und die Bedingungen, unter welchen die Proportionalität bei monochromatischem Licht — solchem bestimmter Wellenlänge — statthat, vergleiche man die Originalliteratur[7]).

---

[1]) v. Grotthuß, Abh. über Elektrizität und Licht, Ostwalds Klassiker, Nr. 152.
[2]) J. Draper, Phil. M. [3], *19*, 195 (1841). — Bestät. s. E. Goldberg, Z. w. P. *4*, 95; C. *1906*, I, 1693.
[3]) Vgl. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie. II, 1, 1087, auch F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. Band XVII, S. 190. [4]) Goldberg, Z. El. *14*, 591; C. *1908*, II, 1331.
[5]) F. Weigert, Z. ph. C. *41*, 1; C. *1902*, II, 181. S. a. Z. w. P. *7*, 273; C. *1909*, II, 674. [6]) Chr. Winther, Z. w. P. *7*, 66; C. *1909*, I, 897.
[7]) A. Tian, C. r. *156*, 1601; C. *1913*, II, 406.

3. Komplementärfarben von Licht und Substrat.

Ein anderer von v. Grotthuß[1]) aufgestellter Satz, „daß derjenige Körper am kräftigsten auf ein gegebenes farbiges Licht und umgekehrt letzteres auf ihn reagieren muß, der im natürlichen Zustande eine diesem farbigen Licht entgegengesetzte Farbe zeigt[2])" kann als Grundlage für die Beurteilung der Stärke photochemischer Einwirkung nicht in Betracht kommen. Denn die Farbe einer Substanz ist die Folge einer bestimmten physikalischen Absorption des Lichts, die von der photochemischen Absorption[3]) durchaus zu unterscheiden ist.

4. Photochemische Extinktion und Induktion.

In Übereinstimmung damit, daß die zur Einleitung einer photochemischen Reaktion nötige Energie der Lichtenergie entnommen werden muß, steht die von Bunsen und Roscoe[4]) aufgefundene „photochemische Extinktion", d. h. die Erscheinung, daß durch die photochemische Leistung einer Strahlung eine Schwächung ihrer chemischen Wirksamkeit eintritt. Der von Plotnikow[5]) beobachtete Fall, daß sowohl die photochemisch wirksamen wie die unwirksamen Strahlen der Quecksilberlampe von der reagierenden Lösung „praktisch" unabsorbiert durchgelassen wurden, kann als Widerlegung nicht angesehen werden. Theoretisch ist es übrigens denkbar, daß wie durch Wärme eine exotherm verlaufende Umsetzung so durch Bestrahlung eine von Lichtemission begleitete Reaktion bis zum Ausgleich der photochemischen Extinktion, ja noch darüber hinaus hervorgerufen wird[6]).

Das ebenfalls zuerst von Bunsen und Roscoe[7]) beobachtete Zunehmen der Lichtempfindlichkeit einzelner Systeme bis zu einem in der Folge konstant bleibenden Werte während der Bestrahlung, die sog. photochemische Induktion erklärt sich vielleicht als Folge der Zerstörung von die Lichtreaktion hemmenden Beimengungen. Sie bildet höchstwahrscheinlich nur eine scheinbare Ausnahme des oben erwähnten Abhängigkeitsverhältnisses[8]). So mag sie in einzelnen, wenn nicht in den meisten Fällen, auf der photochemischen Umsetzung und Aufzehrung vorhandenen Sauerstoffs beruhen, dessen Vorhandensein z. B. bei Photochlorierungen stark störend wirkt und dessen Verschwinden hier wahrscheinlich die Induktion hervorruft[9]).

---

[1]) v. Grotthuß, Abh. über Elektr. u. Licht. Ostwalds Klassiker, Nr. 152, S. 101.

[2]) Henri und Wurmser, C. r. *155*, 503; C. *1912*, II, 1604, haben die Frage beim Aceton untersucht. — Vgl. übrigens auch J. W. Slater, C. *1853*, 27, der untersuchte, ob ein gefärbter Körper am schnellsten durch komplementärfarbene Strahlen entfärbt werde. Er nahm hierzu MnO_4K, HgJ_2, Jodstärke, $HgCl_2$ und HgO, Alkohol, Blattgrüntinktur usw.

[3]) Es gibt photochemische Absorption. Vgl. M. Trautz, Z. a. Ch. *102*, 81; C. *1918*, I, 991.

[4]) Bunsen und Roscoe, P. *101*, 254 (1857).

[5]) J. Plotnikow, Z. ph. C. 58, 254 (1907). — C. *1907*, I, 929.

[6]) Vgl. hierzu Seeliger und Miedel, Z. f. Physik, *1*, 355; C. *1920*, III, 864: Seeliger, Ph. Z. *22*, 610; C. *1922*, I, 1127, und besonders Chr. Winther, Det Kgl. Danske Vid. Selskal. Math. fys. Medd. II, 2, S. 3—28 (1920).

[7]) Bunsen und Roscoe, P. *101*, 254 (1857).

[8]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 814, Fußnote 2 (1913).

[9]) Luther und Goldberg, Ph. Ch. *56*, 43 (1906). Siehe auch z. B. Weigert und Saveanu, Über die Hemmung photochemischer Reaktionen durch Sauerstoff. Nernst-Festschrift, S. 464; C. *1912*, II, 1257.

Über den Mechanismus einiger induzierter Reaktionen hat N. R. Dhar[1]) Untersuchungen angestellt. Er zeigt auch die große Häufigkeit gekoppelter Reaktionen, von denen die schnellere als primäre, die langsamere als sekundäre bezeichnet wird. Der beiden Umsetzungen gemeinsame Stoff heißt Aktor, der nur in der primären auftretende Induktor, der in der sekundären Akzeptor. Macht man durch irgendeinen Zusatz den die Rolle eines Katalysators spielenden Induktor unwirksam (vergiftet ihn), so tritt der Fall der negativen Katalyse der Reaktion durch den zugesetzten Stoff ein[2]).

5. Chemisches und photochemisches Gleichgewicht.

1. Setzt sich ein Stoff mit einem zweiten zu einem neuen Stoff-Paar um, so müßte dieser Vorgang einmal begonnen in einer bestimmten, wenn auch noch so großen Zeitspanne, quantitativ werden, falls die Verhältnisse, die beim Beginn der Reaktion bestanden, bis zu Ende beibehalten würden. Diese ändern sich aber automatisch schon durch das Auftreten der Reaktionsprodukte, die wenn nicht anders so jedenfalls als Verdünnungsmittel der Ausgangsstoffe wirken. Nehmen wir an, ein anderes die Reaktion hemmendes Moment bestehe nicht und es werde im übrigen für Konstanz der Temperatur usw. gesorgt, so wird, wenn auch mit zunehmender Verlangsamung, die Umsetzung schließlich vollständig werden können. Letzteres tritt deshalb häufig besonders rasch ein, wenn die Reaktionsprodukte in dem sie erzeugenden System wenig oder gar nicht löslich sind und so, sei es in fester, sei es in gasiger Form, zur Ausscheidung gelangen. Wird damit ja auch eine Verdünnung des Reaktionsgemisches im wesentlichen vermieden.

Auf die hier besprochene Umsetzung sollen Strahlen — wir nehmen solche bestimmter Wellenlänge an — nur fördernd oder hemmend wirken können, d. h. ohne Erzeugung einer neuen Reaktion. Das Licht erscheint dann als Katalysator der Reaktion wenn auch nicht im Sinne des „Auslösers", sondern des „Beschleunigers" bzw. als „Verlangsamer".

2. Als neues Moment komme nun hinzu, daß die beiden neuerzeugten Stoffe sich ihrerseits ohne Mitwirkung von Licht miteinander umsetzen. Diese Umsetzung wird durch das Fortschreiten der ersten Reaktion an sich nur beschleunigt werden können, weil die Konzentration der beiden Reaktionsprodukte — und zwar nicht allein durch Neubildung, sondern durch Neubildung auf Kosten des Lösungsmittels, als welches die beiden Ausgangsstoffe gedacht sind, somit progressiv — zunimmt. Derartige Umsetzungen erfolgen, wenn sie eintreten, meistens in dem der ersten Reaktion entgegengesetzten Sinne, d. h. es bilden sich die beiden Ausgangsstoffe zurück. Als Folge ergibt sich schließlich ein Gleichgewicht von Reaktion und Gegenreaktion, das auf die gegebenen Verhältnisse von Temperatur und sonstigen Reaktionsbedingungen eingestellt ist.

Das im chemischen Gleichgewicht befindliche System werde jetzt von einer bestimmten Strahlengattung getroffen, die nur auf eine der beiden Umsetzungen fördernd oder hemmend wirken soll. Damit wird zugleich die andere beeinflußt, die je nach der Förderung oder Hemmung der ersten

[1]) N. R. Dhar, C. *1921*, III, 762; *1922*, I, 397.
[2]) N. R. Dhar und N. N. Mittra, C. N. *123*, 313 (1921); C. *1922*, I, 1220.

an Umfang einbüßt oder gewinnt. Das chemische Gleichgewicht geht in das photochemische Gleichgewicht über. Es ist dann erreicht, wenn weitere Bestrahlung keine chemische Veränderung des Systems mehr bewirkt[1]). Fortnahme der Bestrahlung ermöglicht den rein chemisch wirkenden Kräften eine Betätigung im Sinne der Rückbildung des chemischen Gleichgewichts.

Werden beide Umsetzungen vom Licht gefördert oder gehemmt — bei monochromatischem Licht wegen des entgegengesetzten Charakters der Reaktionen ein seltener Fall —, so wird immer noch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts möglich sein entsprechend der Verschiedenheit der Massen, Volume, Absorptionsfähigkeit usw. der konkurrierenden Stoffe.

6. Umkehrbare und nicht umkehrbare Lichtreaktionen.

Nehmen wir an, die lichtempfindliche Umsetzung zweier Stoffe s^1 und s^2 zu s^3 und s^4 strebe in der Richtung der Strecke AD von A aus dem Punkte C, dem chemischen Gleichgewicht, zu (s. Schema) und habe beim Einsetzen der monochromatischen Belichtung, die bis zum photochemischen Gleichgewicht fortgesetzt werde, den Punkt B erreicht. Liegt der Punkt P, das photochemische Gleichgewicht, zwischen B und C oder bei C, so läßt sich die Wirkung des Lichtes auf das System nicht rückläufig machen. Wir haben eine sog. „irreversible" Lichtreaktion. Liegt aber das photochemische Gleichgewicht außerhalb der Strecke BC, also etwa vor B bei P^1 oder hinter C bei P^2, so muß im Dunkeln die Reaktion im ersten Falle die Strecke P^1B, die sie beim Einsetzen der Belichtung bereits durchlaufen hatte, aber vom Licht zurückgezwungen wurde, noch einmal gehen, um ihren Weg auf C fortzusetzen, im zweiten Falle die Strecke CP^1, die sie über den Punkt des chemischen Gleichgewichts hinausgetrieben wurde, zurückweichen und der Gegenreaktion frei geben. Beides wird als Umkehrung der Lichtwirkung in Erscheinung treten können. Wir werden eine „reversible" Lichtreaktion vor uns haben.

Wenn wir im „Katalysator" der Reaktion nicht den „Auslöser", sondern nur den Beschleuniger vor uns sehen, wird das Licht bei allen irreversiblen Lichtreaktionen, bei den reversiblen dagegen nur im zweiten der beiden besprochenen Fälle als Katalysator betrachtet werden können. Unbeschadet dieser Sachlage bleibt natürlich die Möglichkeit bestehen, eine durch Strahlen bestimmter Wellenlänge erzeugte Wirkung gegebenenfalls durch Strahlen anderer Wellenlänge wieder aufzuheben.

Man kann einen entscheidenden Unterschied, der praktisch jedenfalls von Bedeutung ist, darin sehen, ob die Lichtwirkung im Sinne oder Gegen-

[1]) Wie das chemische, so ist auch das photochemische Gleichgewicht beeinflußt von der Temperatur, erleidet aber hierdurch im allgemeinen keine starke Verschiebung. Man vgl. hierzu Nernst, Lehrb. d. theor. Chemie, 5. Aufl., 767. — M. Trautz, Z. w. Ph. *4*, 356 (1906). — Coehn und Becker, Z. ph. C. *70*, 88 (1909). — F. Weigert, Chem. Wirk. d. Lichts S. 196ff. u. 202. — Luther, El. *13*, 550 (1907). — E. Warburg, Verh. d. D. phys. Ges. *1907*, 757. — Nach Kögel, C. *1921*, I, 553; Phot. Korr. *58*, 65; C. *1921*, III, 450, hat die Wirkung des Lichts auf organische Substanzen eine Erhöhung der Valenz, namentlich beim Sauerstoff, zur Folge.

sinne der im Dunkeln ablaufenden Reaktion sich betätigt, und dann die Lichtreaktionen mit Helmholtz[1]), Warburg[2]), Stobbe[3]) oder Weigert[4]) (nach Warburg Lichtreaktionen erster und zweiter Art, nach Weigert arbeitleistende und arbeitspeichernde Reaktionen) entsprechend unterscheiden.

7. Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen hat Benrath[5]) die Änderung der chemischen Lichtfähigkeit benutzt. Er fand, daß bei allen photochemischen Umsetzungen, bei denen ein flüchtiger Elektrolyt nicht entsteht, aus der Änderung der Leitfähigkeit mit großer Annäherung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden kann, wenn man die Anfangskonzentration kleiner als normal also z. B. $^1/_{10}$-normal wählt. Auch wenn in einem anfangs nicht leitenden System ein Elektrolyt entsteht, nimmt bis zu etwa 0,3-normaler Konzentration die Leitfähigkeit proportional der Menge des Elektrolyten zu.

8. Chemische Bedeutung lichtelektrischer Effekte.

Treten in der bestrahlten Substanz lichtelektrische Effekte auf, wie beim Selen, Tellur oder auch beim Chlorsilber[6]), so können natürlich besondere chemische Vorgänge hervorgerufen werden, die auf der Wirkung oder Mitwirkung der Elektrizität beruhen. Hierüber sind bis jetzt noch nicht viele Beobachtungen von Bedeutung veröffentlicht worden. Wie zwischen den chemischen Wirkungen der Wärme und des Lichts, so besteht übrigens auch zwischen der Wirkungsweise von Licht und elektrischem Strom eine auffällige Verwandtschaft, die ihre Erklärung in der elektromagnetischen Lichttheorie findet, nach welcher Licht und Elektrizität Schwingungszustände desselben Mediums vorstellen[7]). Über lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen siehe z. B. Svensson[8]), über photoelektrische Massen aus Thalliumsulfid- und -oxyd („Thalofid") Case[9]).

9. Photo-Katalysatoren und Sensibilisatoren.

Nach Bestuscheffs, J. H. Schulzes, Hellots, Beccaris Bergmanns, Scheeles und Senebiers Entdeckungen der chemischen Wirkungen des Lichts und der von Niépce de St. Victor und Corvisart[10])

[1]) H. v. Helmholtz, Erhaltung der Kraft *1847*, S. 25.
[2]) E. Warburg, Verh. d. D. phys. Ges. *1907*, 757.
[3]) H. Stobbe, El. *1908*, 33.
[4]) F. Weigert, Z. w. Phot. *10*, 1 (1911). — Die chem. Wirk. des Lichts, S. 188 u. 193 (1912). [5]) A. Benrath, A. *382*, 222 (1911).
[6]) Ca-Dampf kann bis ins Ultrarot lichtelektrisch erregt werden. Siehe J. Kunz, C. *1922*, I, 1129.
[7]) Hierüber findet man experimentelle Grundlagen bei C. Neuberg, Bi. Z. *17*, 270 (1909), Theoretisches u. a. bei Wilder D. Bankroft, J. physiol. Chemistry, *12* u. *13*, sowie C. G. Schluderberg, ebenda (zitiert nach Neuberg, loc. cit.).
[8]) T. Svensson, C. *1920*, I, 790.
[9]) F. W. Case, C. *1921*, IV, 739. — Phys. Rev. [2], *15*, 289. — W. W. Coblentz, C. *1921*, IV, 739. — Nach Case sollen Metallsulfide besondere Aussichten als photoelektrische Verbindungen bieten.
[10]) Niépce de St. Victor und Corvisart, C. r. Sept. *1859*, 21; A. *113*, 111.

von der wesentlichen Bedeutung gewisser Mineralstoffe für den Eintritt oder Ablauf eines photochemischen Prozesses können wir vom Katalysator oder „Auslöser" einer chemischen Reaktion unterscheiden den Photo- oder Licht-Katalysator, den Auslöser einer lichtchemischen Umsetzung.

Denken wir uns den Fall, daß ein dem bestrahlten Substrat beigegebener Stoff durch das Licht in einen anderen verwandelt werde, der als Katalysator einer rein chemischen Umsetzung wirkt, so daß diese, durch Belichtung einmal in Gang gesetzt, auch im Dunkeln weiterläuft. Etwas derartiges haben wir bei der Zersetzung belichteten, mit rotem und gelbem Blutlaugensalz versetzten Wasserstoffperoxyds[1]) vor uns. Es ist ein besonderer Fall der photochemischen Induktion, deren Auswirkung normalerweise immer an die Gegenwart des Lichts gebunden erscheint, und von der gewöhnlichen photochemischen Nachwirkung ebenfalls unterschieden, indem diese letztere keinen katalytischen Vorgang vorstellen muß, vielmehr meistens die im Dunkeln ablaufende stöchiometrische Umsetzung eines durch Bestrahlung erzeugten Stoffs mit einem anderen Bestandteil des Systems.

In dem zuerst bezeichneten Stoff liegt kein photochemisch wirkender, sondern ein photochemisch erzeugter Katalysator vor, in welche beiden Gruppen mithin die Photokatalysatoren zerlegt werden können.

Photochemisch wirkende Katalysatoren sind Stoffe, die nur in stetem Verein mit einer Strahlung eine Reaktion auslösen bzw. beschleunigen und beim Versiegen dieser Strahlung sofort ihre Wirksamkeit einbüßen. Sie vermitteln fortlaufend eine chemische Wirkung des ankommenden Lichts, indem sie es absorbieren.

Sensibilisatoren — ein aus der Photographie bzw. Farbenphotographie geborener und übernommener Ausdruck, dem Wortsinn nach „Empfindlichmacher" eines Stoffes, in unserem Falle also gegen Licht — unterscheidet man in optische, d. h. Stoffe die durch Absorption sie treffender Strahlen eine besondere Wirkung dieser auf das System, dem sie zugesetzt sind, vermitteln, und chemische, die eine Rückbildung der Reagentien, die Gegenreaktion, durch Bindung oder Vermittelung der Bindung eines Reaktionsproduktes zurückdrängen, somit die Reaktion fördern. Die Wirkung des optischen Sensibilisators kann an sich auch eine rein physikalische sein, z. B. Photochromie oder Phototropie erzeugen, und sein Begriff unterscheidet sich nur um diese Schattierung von dem des photochemisch wirkenden Katalysators. Der chemische Sensibilisator hingegen wirkt allemal chemisch, indem er entweder stöchiometrisch ein Reaktionsprodukt bindet oder katalytisch dessen Bindung mit einem anderen Bestandteil des Systems vermittelt.

Im Rohen läßt sich sagen, daß es sich bei der optischen Sensibilisation um eine Aktivierung des Lichts gegenüber dem Substrat (durch ein Adsorbens), bei der chemischen Sensibilisation um eine Aktivierung des Substrats gegenüber dem Licht handelt. Die optische Sensibilisation spielt bei der Empfindlichmachung photographischer Platten, die chemische wohl in der „latenten Lichtwirkung" eine Rolle.

Außer den von dem französischen Forscherpaar Nièpce und Corvisart, dann auch von Seekamp[2]) in Uruguay benutzten Uran-Ver-

[1]) Kistiakowski, Z. ph. C. *35*, 431 (1900).
[2]) W. Seekamp. A. *122*. 113 (1862); *133*. 253 (1865).

bindungen (-nitrat und -oxyd) sind in der Neuzeit, namentlich durch Neubergs[1]) anregende Untersuchungen, eine ganze Reihe von Lichtkatalysatoren bekannt geworden. Nach dem genannten Forscher erlangen nahezu alle organischen Stoffe eine ausgesprochene Lichtempfindlichkeit, wenn sie mit bestimmten unorganischen Stoffen gemischt sind. Von letzteren sind es namentlich die Metallsalze, die an sich, abgesehen von Silbersalzen, keineswegs lichtempfindlich sind. Wohl aber ist es das Gemisch von organischer und unorganischer Substanz. So wirken z. B. die meisten Schwermetallsalze, aber auch Metalloide, besonders Ferro- und Ferri-, Mangan- und Uransalze, Arsenik, Osmium-, Cer-, Vanadin-, Kupfer- und Quecksilber-Verbindungen.

Eine besondere Bedeutung muß dem Eisen zugeschrieben werden, das für die Bildung des Blattgrüns unerläßlich ist. Vor Willstätters Untersuchungen hielt man es für einen integrierenden Bestandteil des Chlorophylls, während man nunmehr seine Katalysatorrolle erkannt hat, wonach es zwar zum Entstehen, aber nicht zum Bestande des Blattgrüns erforderlich ist. Es hat also direkt nichts mit der Assimilation, sondern nur mit der Bildung des Assimilators der Kohlensäure etwas zu tun.

Soweit es sich um die fast immer in Betracht kommende Mitwirkung von Sauerstoff, d. h. um Übertragungskatalysen handelt, mußte man die Lichtkatalysatoren vornehmlich unter den in verschiedenen, leicht ineinander übergehenden Oxydstufen auftretenden Metallverbindungen suchen und hat sie, wie aus Vorstehendem ersichtlich, dort auch gefunden. Ähnlich dem ständig, vom Licht betriebenen, wechselseitigen Übergang Oxydul $\rightleftarrows$ Oxyd wirken gewisse Farbstoffe, die nach dem Schema Leuko- bezw. Hydrochinon-Verbindung $\rightleftarrows$ chinoide Form in Reaktion treten, und mit besonderem Erfolg hat Neuberg sich des 2,7-anthrachinondisulfosauren sowie des 9,10-dichloranthracendisulfosauren Natriums[2]) bedient, die sich im Lichte in der Richtung auf Anthrahydrochinonabkömmlinge zu verändern scheinen. Farbstoffe aus der Gruppe des Fluoresceins, Rhodamins, Acridins, Triphenylmethans, ferner Äthylrot, Nigrosin, Äsculin zeigten keine Lichtwirkung.

Den oben erwähnten „optischen Sensibilisatoren" hat man die Uransalze, Ferri-Ionen, fluoreszierende Stoffe und Eosine beigezählt[3]), den chemischen die Mineralsalze im Allgemeinen, oxydierbare Verbindungen. Glycerin, Wasser, Aldehyde.

So wird die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen durch Glycerin, dessen sensibilisierende Wirkung von v. Hübel entdeckt wurde, wesentlich erhöht, die des Methylenblaus z. B. auf das 500—1000fache. Durch Zusatz von Arsenaten läßt sie sich — bis zum völligen Ausbleichen der Färbung in wenigen Minuten — noch weiter steigern[4]). Es lassen sich aber auf diese

[1]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305 (1908); *17*, 270 (1909); *27*, 271 (1910); *29*, 279 (1910); C. Neuberg und Schewket, Bi. Z. *44*, 495 (1912). — C. Neuberg und A. Gallambos, Bi. Z. *61*, 315 (1914); C. Neuberg, Bi. Z. *67*, 59 (1914); C. Neuberg und Peterson, Bi. Z. *67*, 63 (1914); C. Neuberg und Schwenk, Bi. Z. *71*, 219 (1915); C. Neuberg und Schwarz, B. kl. W. *54*, 84; C. *1917*, I. 521. — Nach dem Vorgang Neubergs hat sich auch Benrath mit Erfolg der Eisensalze bedient: A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584. [2]) Neuberg und Gallambos, loc. cit.

[3]) F. Schanz, Pfl. *170*, 646; C. *1918*, II, 913.

[4]) F. Limmer, Z. ang. *22*, 1715; C. *1909*, II, 1284.

Weise nur solche Farbstoffe sensibilisieren, die durch Reduktion gebleicht werden[1]). Es handelt sich hierbei also nicht etwa um physikalische, sondern um chemische Vorgänge unter der Wirkung von Katalysatoren. Die sensibilisierende Wirkung der Arsenate ist auf Arsenitbildung (bei Gegenwart von Glycerin) zurückzuführen[2]). Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze wirken der sensibilisierenden Wirkung des Glycerins entgegen[3]).

Methylenblau, Safranin, Biebricher Scharlach werden im Dunkeln durch Acetaldehyd oder durch eine Glycerinlösung, die vorher dem Lichte ausgesetzt war, gebleicht[4]). Dieser Fall von photochemischer Nachwirkung erklärt sich leicht durch den Umstand, daß im Glycerin durch Belichtung leicht reduzierende Stoffe entstehen.

Auch negative Katalysatoren, d. h. bereits in winzigen Mengen der Lichtkatalyse entgegen wirkende, sie verzögernde oder aufhebende Stoffe, sind in ziemlicher Zahl bekannt. So werden Erythrosin, Methylenblau und Cyanin durch Zusatz von Safrol und Isosafrol lichtechter[5]). Manche photochemische Reaktionen werden durch Sauerstoff gehemmt[6]), und man ist, wie bereits bemerkt, geneigt, seinen allmählichen Verbrauch als die Ursache der photochemischen Induktion anzusehen.

Für die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen spielt das Blattgrün die Rolle des Katalysators, das, wie oben erwähnt, seinerseits der katalytischen Beihilfe von Eisenverbindungen zu seinem Entstehen bedarf.

Unter Umständen vermag man durch Vorbestrahlung eines Systems Autokatalysatoren zu erzeugen, die dann im Dunkeln weiterwirken (latente Lichtwirkung). So ist z. B. durch Belichtung schwach ozonisierter Sauerstoff befähigt, bei aromatischen Kohlenwasserstoffen im Dunkeln die Wirkung eines energischen Seitenkettenbromüberträgers auszulösen[7]).

10. Lichtquellen.

So lange wir unter „Licht" nur die strahlende Energie verstehen, die sich vom Menschen durch das Sehorgan als optische Erscheinung wahrnehmen läßt, müssen wir alle unsichtbaren Strahlen unberücksichtigt lassen. Es wird

[1]) Ch. W. Bennett, J. of Ph. Ch. *16*, 614; C. *1912*, II, 1763. — Die Ansicht G. Kümmels (Z. w. Ph. *9*, 54; C. *1910*, II, 1184) und K. Gebhards (Z. F. *7*, 299; C. *1908*, II, 1390), das Ausbleichen von Farbstoffen sei stets ein Oxydationsprozeß, ist nicht unbedingt zutreffend und wohl nur für ohne Lösungsmittel, d. h. auf der Faser und an der Luft belichtete Farbstoffe in Betracht zu ziehen. Aber auch hier ist mit der Möglichkeit einer Entfärbung durch Polymerisation zu rechnen, wie das Verhalten der dunkelgelben Cinnamylidenmalonsäure, die bei der Polymerisation farblos wird, und einer Reihe anderer Stoffe zeigt. — Über die Wirkung des Lichts auf Farbstoffsysteme vgl. man K. Gebhard, Z. ang. *22*, 1890, 2484; *23*, 820; C. *1909*, II. 1600. *1910*, I, 303, II, 342; über Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen K. Gebhard, Z. ang. *22*, 433; C. *1909*, I, 1277. — Siehe auch Gebhard, Einwirkung des Lichts auf Farben, Verlag für Textilindustrie, Berlin 1908.

[2]) Bennett, loc. cit. [3]) Limmer, loc. cit. [4]) Bennett, loc. cit.

[5]) G. Kümmel, Z. w. Ph., *9*, 54; C. *1910*, II, 1184. — Vgl. a. Ch. Moureu und Ch. Dufraisse, C. r. *174*, 258; C. r. soc. de biol. *86*, 321; C. *1922*, I, 1317, über die Wirkung der Phenole und besonders von Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol usw. als „Antioxygene".

[6]) F. Weigert, Nernst-Festschrift 464.

[7]) Bruner und Lahocinski, Anz. Ak. Wiss. Krakau, Reihe A, 516, 560; C. *1911*, I, 723.

aber von Vorteil sein, sich von der Unvollkommenheit des menschlichen Auges so weit wie möglich unabhängig zu machen und auch diejenigen Strahlen in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, die uns, sei es direkt durch besondere Vorkehrungen, sei es indirekt wahrnehmbar oder doch wenigstens sichtbar gemacht werden können. Von diesem Standpunkt aus interessiert uns zunächst der Gesamtbereich der strahlenden „Materie", die man nach der Wellenlänge entsprechend der folgenden Übersicht unterscheiden kann (μ = Mikron = 10^{-3} mm; $\mu\mu$ = Millimikron = 10^{-6} mm):

Strahlenart	Wellenlänge
(Unerforschte Strahlen)	(0— 0,01) $\mu\mu$
Röntgenstrahlen	0,01— 1 „
(Unerforschte Strahlen)	(1— 100) „
Ultraviolette Strahlen	100— 400 „
Sichtbare Strahlen	400— 800 „
Ultra-(Infra-)rote Strahlen	800—1000 „
Wärmestrahlen	1— 97 μ
(Unerforschte Strahlen)	(97 μ— 1 mm)
Elektrische Wellen	1 mm—1000 km

Eine alle diese Strahlen gleichzeitig spendende Quelle haben wir nicht. Wir müssen uns je nach Bedarf an die eine oder andere wenden. Bei ihrer Besprechung bedienen wir uns des Ausdrucks „Licht" in dem wie oben, d. h. auf ultra-rot und -violett erweiterten Umfange.

a) Natürliche Lichtquellen.

Die wichtigste der natürlichen wie aller Lichtquellen überhaupt ist für uns das

Sonnenlicht

das, wie man berechnet[1]) hat, der Erde dauernd etwa 200 Billionen Pferdekräfte zuführt, von welchen nach einer übrigens sehr anfechtbaren Berechnung nur etwa drei Millionstel durch die Pflanze lichtchemisch ausgenutzt werden sollen. Ehe es zu uns gelangt, hat es gewaltige Gasschichten der Sonnen- und der Erdatmosphäre, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäure usw. zu passieren[2]), zweifellos auch — namentlich durch ultraviolette Strahlen — bereits photochemische Wirkungen ausgeübt[3]) und eine gewisse photochemische Extinktion erfahren. Der Zustand der Erdatmosphäre, der Barometerstand und namentlich die Höhenlage des Versuchsortes ist deshalb bei der Insolation wohl zu berücksichtigen.

Tropisches Sonnenlicht zeigte sich wirksamer als solches gemäßigter Zonen[4]), was bei der Abhängigkeit der Lichtwirkung von der Lichtintensität

---

[1]) R. Luther, Aufgaben der Photochemie, Leipzig 1905.

[2]) Man vgl. A. Miethe und E. Lehmann, Sitz. Pr. *1909*, 268; C. *1909*, I, 897.

[3]) Vgl. hierzu die Versuche von M. Kernbaum, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau *1911*, 583; C. *1912*, I, 1966, nach welchen in einer Quarzröhre verschlossenes Wasser bei einer fünftägigen Ultraviolett-Bestrahlung neben H_2O_2 60 ccm Wasserstoff gebildet hatte nach der Gleichung $2\,H_2O = H_2O_2 + H_2$ (siehe Abschnitt II des spez. Teils).

[4]) Freer und Gibbs, J. of Ph. Ch. *16*, 709; C. *1913*, I, 769.

verständlich ist. Die Winterhöhensonne, z. B. am Schutzalpsanatorium (2000 m), wirkte lichtchemisch bedeutend intensiver als die überaus „heiße" Sommersonne von Bologna[1]). Ähnliches ist bezüglich der photodynamischen — keimtötenden — Wirkung der Sonne den Physiologen seit längerem bekannt[2]).

Die Wärmewirkung der Sonne verursacht leicht Verwechselungen mit ihrer photochemischen Wirkung, muß deshalb gegebenenfalls durch einen passenden Wärmeschutz, wie ihn z. B. Willstätter[3]), Weigert[4]) u. a. angewandt haben, ausgeschaltet werden[5]), wobei zu beachten ist, daß Leitungswasser ultraviolette Strahlen weit stärker verschluckt als destilliertes Wasser[6]). Oder man kontrolliert durch einen Dunkelversuch bei gleicher Temperatur.

Die sichtbaren Strahlen des Sonnenspektrums

reichen von rot über gelb, grün und blau bis violett und umfassen den Bezirk von 800—400 μμ Wellenlänge. Sie haben wie alle Strahlen ihre spezifische chemische Wirkung, und es sind keineswegs die ultravioletten Strahlen der Sonne allein, die ihre lichtchemischen Wirkungen, z B. das Verschießen von Farbschichten[7]) bedingen. Denn dies vollzieht sich unter ausschließlicher Einwirkung ultravioletter Strahlen in anderem Sinne, weshalb die Prüfung der Farben auf Lichtechtheit etwa an der Quecksilberlampe allein nicht genügt[8]). Auch sind die einzelnen sichtbaren Strahlenbezirke wieder je nach ihrer Wellenlänge, also Farbe, in ihrer Wirksamkeit verschieden. So wächst Azobacter agilis am schnellsten in gelbem und grünem Licht und bildet mit solchem am meisten Stickstoff[9]). Die Eiweißbildung in den Stengelspitzen von vicia faba vollzieht sich im farbigen Licht weit energischer als in gewöhnlichem[10]). Rote Strahlen oxydieren Pyrogallol schneller als violette, die hier sogar verzögernd wirken[11]), zerstören auch Schwefelwasserstoffwasser weit schneller als diese[12]).

An den sichtbaren Bezirk schließen sich beiderseits

die unsichtbaren Strahlen des Sonnenspektrums,

die chemisch wenig wirksamen langwelligen ultra- oder infraroten und die sehr wirksamen ultravioletten. Helmholtz zeigte, daß sie durch

---

[1]) O. Baudisch und Hoschek, B. *49*, 2579; C. *1917*, I, 79.

[2]) Siehe z. B. A. Kandurche, Die chem. u. physiol. Wirk. d. Lichts. Marburg 1834. [3]) R. Willstätter und Stoll, Unt. ü. d. Ass. d. Kohlensäure, S. 66, 67 (1918).

[4]) F. Weigert und L. Kummerer, B. *46*, 1210 (1913).

[5]) Siehe auch Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 66ff.

[6]) F. B. Pidduck, Phil. M. [6], *17*, 710; C. *1909*, II, 98.

[7]) Dies ist meistens ein Oxydationsvorgang — siehe K. Gebhard, Z. F. *7*, 299; C. *1908*, II, 1390; G. Kümmel, Z. w. Phot. *9*, 54; C. *1910*, II, 1184 — daher durch oxydierende Verbindungen bzw. solche die bei der Belichtung oxydierende Substanzen liefern, wie Glycerin, Mannit, Fructose usw. (Aldehydbildung) begünstigt. Vgl. K. Gebliard, Z. ang. *22*, 1890, 2484; *23*, 820; C. *1909*, II, 1600; *1910*, I, 1303, II, 342. — H. Bierry, V. Henri und A. Ranc, C. r. *151*, 316; C. *1910*, II, 1038.

[8]) H. Walther, F. Z. *17*, 65; C. *1906*, I, 1120. [9]) E. Kayser, C. *1921*, I, 774.

[10]) W. Zaleski, Bot. *27*, 56; C. *1909*, I, 1428.

[11]) M. Trautz, Ph. Z. *7*, 899 (1905). Die Oxydation von alkalischem Pyrogallol ist rotempfindlich, obwohl sie mit heller Lichterscheinung von roter Farbe verknüpft ist. — S. M. Trautz, Z. w. P. *4*, 351 (1906); C. *1907*, I, 209.

[12]) Chastaing, C. *1* [3], 370 (1870).

Abblendung des rot bis violetten Bezirks ebenfalls sichtbar gemacht werden können. An die ultraroten schließen sich die Wärmestrahlen, die für das Wachstum der Pflanzen von größter Bedeutung sind und sich im Focus einer Linse oder eines Hohlspiegels zu beträchtlicher chemischer Wirkung sammeln lassen, an die ultravioletten nächst einem unerforschten Bezirk die Röntgenstrahlen.

Die ultraroten Strahlen

umfassen etwa den Bereich von 800—1000 $\mu\mu$. Im allgemeinen den kurzwelligen Strahlen bezüglich der chemischen Wirksamkeit sehr unterlegen, lösen sie doch auch wieder besondere chemische Reaktionen aus, die mit kürzeren Strahlen nicht oder nicht in demselben Maße eintreten[1]). Sie sind photoelektrisch wirksam und lassen sich durch diese Eigenschaft z. B. mit Molybdaenit, der das Selen in dieser Hinsicht übertreffen soll, nachweisen. (Ein von Coblentz[2]) beschriebener Molybdaenitempfänger erwies sich 150—200mal empfindlicher als ein Goldblattradiophon. Mondlicht von $3 \cdot 10^{-7}$ g·cal/sec ergab im Telefon mit diesem Apparat noch einen lauten Ton).

Ultrarote Strahlen wirken nicht stärkebildend auf die Pflanze, während in dieser Beziehung der ganze sichtbare Strahlenbezirk und der Hauptteil des Ultravioletts wirksam ist[3]).

Die ultravioletten Strahlen

der Sonne gelangen zu (etwa 4500 m) hochgelegenen Beobachtungsorten nur in Wellenlängen von 400—290 $\mu\mu$, zu tie gelegenen nur von 400—300 $\mu\mu$. Daß schon dieser an sich geringe Unterschied ein Beträchtliches ausmacht, ersehen wir z. B. aus dem schon erwähnten Wirkungsunterschied der Winterhöhensonne und der Sommersonne Bolognas (siehe S. 923). Die kürzeren Ultraviolettstrahlen von 290—100 $\mu\mu$ werden auf dem Wege von der Sonne zu uns vielleicht absorbiert. Die Sonenspektroskopie macht es wenigstens wahrscheinlich, daß noch kürzere als die beobachteten von der Sonne ausgesandt werden. Um solche zu erzeugen, müssen wir zu künstlichen Strahlenquellen greifen.

Außer durch Abblendung können ultraviolette Strahlen durch ihre Eigenschaft, manche Substanzen zum Fluoreszieren zu bringen, leicht erkannt werden[4]), auch durch ihre photographische Wirkung, z. B. auf Celloidin-

---

[1]) Vgl. Chastaing, loc. cit. und A. ch. *11*, 145 (1877).

[2]) W. W. Coblentz, Phys. Rev. [2], *15*, 340; C. *1921*, III, 267.

[3]) Ursprung u. Blum, Bot. *35*, 385; C. *1917*, II, 170. Ultraviolett der Sonne gab bis 342 $\mu\mu$, das des Lichtbogens bis 330 $\mu\mu$ wahrnehmbare Stärkebildung. Die Energie aller, besonders der kurzwelligen Strahlen wächst mit der Temperatur der Lichtquelle.

[4]) Anderseits erkennt man bei der Ultraviolettbestrahlung oft Verunreinigungen von Substanzen an der Verschiedenartigkeit der auftretenden Fluoreszenz und verwertet dies zu einer „Lumineszenz-Analyse", z. B. von Kalicarbonat, dessen Verunreinigung mit Kaliumsulfid sich durch rote Punkte im blauen Licht anzeigt. Reines Anthracen lumineszieret blau, unreines grün. — Vgl. hierzu: H. Lehmann, Ultraviolettfilter, Ph. Z. *11*, 1039; C. *1911*, I, 55; Lumineszenz-Analyse mittels der UV-Filterlampe Ph. Z. *13*, 35; C. *1912*, I, 625; Z. ang. *25*, 1110; C. *1912*, II, 205; H. Lehmann, Engelhardt und Stübel, Z. wiss. Mikr. *30*, 417 (1913); C. *1914*, I, 1909 (Lumineszenzmikroskop; Leukophan fluoresziert rosa bis violett, Sodalith stark orangerot, Chlorophyll rot, Blaualgen orangerot, Grünalgen weinrot usw.). — Siehe weiter O. Wolff,

papier, wenigstens bis zu bestimmten Wellenlängen. Weiter in den kurzwelligen Bezirk reicht die Empfindlichkeit des von Schall[1]) angegebenen Diaminpapiers, das durch kurzwellige Strahlen rasch lebhaft gebläut wird. Es besteht aus mit p-Phenylendiaminmononitratlösung getränktem und vorsichtig getrocknetem Kreidepapier, dessen Bläuung auf Oxydation des Diamins zu einem vermutlich chinoiden Farbstoff beruht.

Obschon nur verhältnismäßig langwellige ultraviolette Sonnenstrahlen die Erdoberfläche erreichen, üben diese doch die größte Wirkung aus. Noch kurzwelligeren Strahlen würde die Netzhaut des Auges, die Haut, die Vegetation vielleicht auch bei ausgiebigster Anpassung nicht mehr gewachsen sein. Schanz hat über den Gehalt des Lichts an Ultraviolett und die Messung seiner Intensität Untersuchungen ausgeführt[2]), auch ein „Euphos" genanntes Glas in den Handel gebracht, das dem Auge Schutz gegen kurzwelliges Licht gewähren soll. Er fand, daß Form und Farbe der Pflanzen weitgehend von den ultravioletten Strahlen der Sonne beeinflußt werden[3]). Darauf ist die Formänderung zurückzuführen, die aus dem Hochgebirge ins Tal verpflanztes Edelweiß zeigt, darauf der Farbunterschied von Sonnen- und Schattenblüten oder -blättern. Die Farbe der Blüten ist um so blasser, je mehr man ihnen das kurzwellige Licht entzieht und deshalb sind ihre Farben im Hochgebirge viel gesättigter als in der Tiefebene[4]). Die roten Farben in der Oberhaut der rotblätterigen Salatpflanzen, der roten Begonie usw. werden durch kurzwellige Strahlen erzeugt und verschwinden beim Entzug der Strahlen bis 320 μμ teilweise, bis 380 μμ völlig. Der rote Farbstoff der Blutbuchen scheint einen Lichtschutz auszuüben[5]) (vg . das S. 936 über die wachsüberzogene Epidermis und das Chlorophyll Gesagte).

Auch bei den unsichtbaren Strahlen entspricht einer Verschiedenheit der Wellenlänge eine Veränderung der chemischen Wirkung. So soll die Reduktion des Kohlendioxyds zu Formaldehyd durch Strahlen geringerer Wellenlänge bewirkt werden als dessen Umwandlung in Zucker, diese daher durch passende Färbung der Versuchslösung zu verhindern sein[6]).

Den ultravioletten Strahlen kommt außer der chemischen unmittelbar auch eine keimtötende „dynamische" Wirkung zu, die nach V. Henri und Frau[7]) mit der Kürze der Wellenlänge kontinuierlich zunimmt, nach anderen Forschern für eine Reihe von Bakterien (wie Streptococcus pyogenes aureus. Bact. coli communis, B. typhosus usw.) zwischen 2940 und 2380, bei verlängerter Einwirkung bei 2960—2150, Angström liegt und bei 2960 scharf

---

Ch. Z. *36*, 197, 1039 (1912); C. *1912*, I, 1054, II, 1396. — Goldstein, C. *1905*, I, 652. *1912*, I, 1082: Nach A. F. Kitching, The Analyst *1922*, 206; s. a. Ch. Z. *56*, Nr. 77. S. 587 (1922), können mit Hilfe des ultravioletten Lichts Baumwolle von Wolle oder Seide, Papiersorten verschiedener Leimung und Füllung sowie Farbstoffe voneinander unterschieden werden. Aceton kann in Alkohol, Chinin sowie Äsculin, Uranin usw. in ihren Lösungen, Spuren von Uranoxyd selbst in der völlig ungefärbten Boraxperle durch Fluoreszenz nachgewiesen werden.

[1]) C. Schall, J. pr. [2], *77*. 262 (1908); C. *1908*, I, 1386.

[2]) F. Schanz, Phot. Korr. *58*, 31; C. *1921*, I, 335, III, 446.

[3]) F. Schanz, C. *1920*, I, 15.

[4]) Ursprung und Blum, Bot. *35*, 385; C. *1917*, II, 170.

[5]) F. Schanz, Bot. *37*, 430; C. *1920*, I, 508.

[6]) E. C. C. Baly, s. Ch.-Z. *46*, 567 (1922).

[7]) Herr und Frau V. Henri, C. r. *155*, 315; C. *1912*, II, 853.

abgegrenzt ist[1]). Außerdem kommt in dieser Beziehung noch die baktericide Kraft etwa durch sie erzeugten Ozons oder Hydroperoxyds in Betracht[2]). Einzelne Bakterien werden durch Ultraviolett fast sofort abgetötet[3]).

Das zerstreute Tageslicht

ist von störenden Wärmewirkungen im allgemeinen frei. Über seinen Einfluß auf die Vegetation verdanken wir Ursprung und Blum[4]) interessante Beobachtungen. Für Laboratoriumsversuche erscheint seine Wirksamkeit, von photochromatischen oder phototropischen Erscheinungen abgesehen, meistens an längere Zeiträume gebunden. Von anderen natürlichen Strahlungen sei noch das

Mondlicht

erwähnt, in dem wir zugleich eine natürliche Quelle polarisierten Lichts besitzen. Polarisiertes Licht, über dessen photochemische Wirksamkeit erst neuerdings durch Weigert höchst erwünschte Untersuchungen aufgenommen worden sind, soll gewisse chemische Zersetzungen erheblich schneller als gewöhnliches Licht bewirken, und deshalb dem Mondschein ausgesetztes Fleisch besonders rasch verderben[5]). Versuche von Bryant zeigen, daß z. B. Fischfleisch durch polarisiertes Licht schneller zersetzt wird als durch nicht polarisiertes[6]). Dagegen tritt im Mondlicht bei Pflanzen eine wahrnehmbare Stärkebildung nicht ein[7]).

b) Künstliche Lichtquellen.

1. Bogenlampen.

Nach Versuchen von Mott und Bedford[8]) ist von allen künstlichen Lichtquellen — offenen oder geschlossenen, farbigen und weißen Bogenlampen, Gasfüllungs-Inkandeszenzlampen, Quecksilberquarzlampen — das offene weiße Bogenlicht von hoher Ampèrezahl für photochemische

---

[1]) C. H. Browning u. S. Ruß, Pr. R. S. Serie B, *90*, 33; C. *1919*, I, 99. — Vgl. Barnard u. Morgan, Pr. R. S. *72*, 126; C. *1903*, II, 679. — Siehe weiter über die Sterilisierung von Wasser, die jetzt bereits technisch in größtem Maßstabe mit Hilfe kurzwelligen Lichts ausgeführt wird: U. *1910*, 564, von Milch: M. Seifert, U. *1910*, 828, von gärendem Weißwein: Maurain u. Warcollier, C. *1910*, I, 1654. — Auf die alkoholische Gärung ist der Einfluß kurzwelligen Lichts auch bei längerer Einwirkung günstig. Die Wirkung der Bierhefe wird durch Bestrahlung von nicht zu langer Dauer gesteigert, durch längere Bestrahlung (14 Stunden) geschädigt: Rom. de Fazi u. Rem. de Fazi, Apl. *4*, 301; C. *1917*, II, 239. Ähnlich wie Bierhefe wird die Gärung indischen Feigenmosts beeinflußt, de Fazi u. de Fazi, Apl. *6*, 221, C. *1917*, II, 635, und seine Bestrahlung ergibt stärkere Bildung von Alkohol, de Fazi u. de Fazi, Apl. *8*, 93; C. *1918*, II, 51.

[2]) M. Oker-Blom, Z. f. Hyg. u. Inf.-Kr. *74*, 242; C. *1914*, I, 58. — So ergab die Desinfektion der Mundhöhle von Kaninchen durch ultraviolettes Licht außerordentlich starke Keimvernichtung: Friedberger und Shioji, D. m. W. *40*, 585; C. *1915*, I, 1005.

[3]) Ursprung und Blum, Bot. *35*, 385; C. *1917*, II, 170. — S. a. Metzner, C. *1920*, I, 341 (Wirkung des kurzwelligen Lichts auf spirillum volutans).

[4]) Ursprung und Blum, Bot. *35*, 44, 385; C. *1917*, I, 961; II, 170.

[5]) Bryant, Ch. N. *108*, 177; C. *1913*, II, 1948. [6]) Bryant, loc. cit.

[7]) Ursprung und Blum, Bot. *35*, 385; C. *1917*, II, 170.

[8]) W. R. Mott und C. W. Bedford, J. of Ind. and Engin. *8*, 1029; C. 1918, I, 601.

Reaktionen das geeignetste und sein Effekt — auch im Ultravioletten, gegenüber Phenylendiamin — etwa das Dreifache der anderen, farbigen Bogenflammen.

Joh. Thiele empfahl für Photochlorierungen und -bromierungen eine gewöhnliche photographische Kopierlampe von 15 Amp. und 70—80 Volt. Mit 20 cm Abstand des Lichtbogens vom Substrat soll sie der Hochsommersonne an Wirkung mindestens gleichkommen[1]).

Durch Beimischung von 0,05% einer Mischung gewichtsgleicher Mengen von Yttrium- und Bleinitrat zur Kohle soll man die chemische Wirkung der Kohlenbogenlampe bis auf das Fünffache steigern können[2]). Sehr reich an ultravioletten Strahlen ist der zwischen Aluminiumspitzen überspringende Lichtbogen[3]). Auch Lichtbogen aus reinem Wolfram werden empfohlen[4]).

Die optische Anstalt C. P. Goerz bringt seit kurzem Kohlen in den Handel, die einen starken mit besonderen Leuchtzusätzen versehenen Docht enthalten. Sie strahlen ein sehr helles Licht von rein weißer Farbe und außerordentlich großer Aktinität aus. Die Flächenhelle soll etwa die dreifache normaler Kohlen und bei derselben Stromstärke die Aktinität etwa 5—6mal stärker sein.

2. Quecksilberdampflampen.

Ein sehr intensives und an kurzwelligen Strahlen reiches Licht sendet der in einem Hochvakuum zum Leuchten gebrachte Quecksilberdampf aus, was Cooper-Hewitt im Jahre 1892 praktisch verwertete, indem er in einem evakuierten Glasrohr zwischen einer Quecksilber- und einer Eisen-Elektrode einen starken Gleichstrom übergehen ließ. Seitdem hat sich das stark aktinische Quecksilberlicht größte Bedeutung erobert, in Deutschland zunächst mit der im Jahre 1903 von Arons gebauten Quecksilberdampflampe (Quecksilber-Kathode, Kohle-Anode), die dann in der Uviol- und Quarzglasquecksilberdampflampe immer leistungsfähigere Formen gewann.

3. Uviolglaslampen.

Da durch Glasglocken gewöhnlicher Art die ultravioletten Strahlen unterhalb 330 μμ stark verschluckt werden, so verwendet man in der Uviol-Lampe[5]) neuerdings Glas besonderer, für Ultraviolett durchlässiger Zusammensetzung, das sog. Uviol-Glas (Schott u. Gen.), welches freilich Strahlen sehr kleiner Wellenlänge ebenfalls absorbiert. Kommt es auf diese besonders an, so läßt man die Umhüllung fort oder nimmt Quarzglocken, die am vollkommensten alle Strahlen durchlassen, indessen ziemlich kostspielig sind. Für die Weißflammbogen sollen Glasglocken geeigneter sein[6]).

Die von Crookes[7]) beobachtete Violettfärbung manganhaltigen Glases durch Höhensonnenlicht tritt übrigens nicht nur durch gewöhnliches

---

[1]) J. Thiele, A. *376*, 279; C. *1910*, II, 1845.
[2]) L. C. Marquart, C. *1906*, II, 1095.
[3]) W. Roß, Am. Soc. *28*, 786; C. *1906*, II, 488.
[4]) Über das ultraviolette Spektrum des Wolframlichtbogens siehe M. Luckiesh. C. *1920*, I, 609, über seine photodynamische Wirkung Browning u. Ruß. C. *1919*. I, 99. [5]) O. Schott, C. *1905*, I, 1121.
[6]) Mott und Bedford, loc. cit.
[7]) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. *74*, 524; C. *1905*, I, 1688.

Sonnenlicht[1]), sondern auch durch die ultravioletten Strahlen des Bogenlichts ein, was dann zu einer weiteren Absorption im farbigen Teil des Spektrums führt.

Uviol-Glas ist bis 253 μμ durchlässig, während geschmolzener Quarz der Heraeuslampe Strahlen bis 185 μμ passieren läßt. Nach Coehn und Becker geht die helle Hg-Linie 254 nicht durch Uviol-Glas, wohl aber durch Quarz[2]). Die Transparenz des Quarzes nimmt aber mit der Zeit sehr stark ab[3]), die des Uviolglases wenig, so daß das auch ökonomische Vorteile bietende Uviollicht stark für solche Fälle in Aufnahme gekommen ist, bei denen es auf die ganz kurzwelligen Strahlen nicht ankommt. Seine Strahlen üben auch auf die Haut ziemlich starke Wirkung aus, indem sie Bräunung, später Entzündung hervorrufen.

Von Axmann wird eine verbesserte Uviollampe beschrieben, die eine besondere Glassorte von erhöhter Ultraviolettdurchlässigkeit und Schwerschmelzbarkeit aufweist und die ältere Uviollampe vom Wellenbereich 579 bis 253 μμ noch erheblich übertreffen soll. Sie zeigt zugleich eine starke Wärmestrahlung, die je nach dem Zweck ausgenutzt oder ausgeschaltet werden muß[4]). (Uli-Lampe, siehe S. 938.)

4. Quarzlampen.

Sehr gebräuchlich ist in neuerer Zeit die ein reiches ultraviolettes Spektrum entsendende

Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus,

bei der man in einem luftleeren Quarzmantel befindlichen Quecksilberdampf durch einen Gleichstrom zum Leuchten bringt. Ihre Strahlungsintensität ist gleichmäßiger als die der Bogenlampe, was für quantitative Untersuchungen besonders wertvoll ist. Auch zeigt ihr Spektrum im Gegensatz zu dem kontinuierlichen der Bogenlampe scharfe Linien und erlaubt deshalb, einzelne Linien nach Abblendung der anderen für sich zu untersuchen. Dies ist um so wichtige als wie oben (S. 914, 926) erwähnt, die Strahlen des mittleren Teiles des ultravioletten Spektrums die von den ganz kurzwelligen ($\gamma < 1900$ Angström) hervorgerufenen photochemischen Wirkungen wieder zerstören können. Übrigens hat man Lampen von niedriger Spannung und geringfügiger Temperatur-Erhöhung gebaut, die, vom Format eines Probierröhrchens, in das zu bestrahlende System eingeführt werden können. (Als Kathode dient etwas durch einen Eisendraht verbundenes Quecksilber, als Anode ein kleiner Eisenzylinder)[5]). Der photometrische Vergleich von Quarz- und Sonnenlicht ergibt erhebliche Unterschiede[6]).

Neuerdings hat Heraeus eine Quecksilberbogenlampe mit fester Wolframanode gebaut, die eine Zunahme der Helligkeit auf das Fünf- bis

---

[1]) Vgl. F. Fischer, B. *38*, 946, 2639; C. *1905*, I, 1118, II, 600. — P. J. Montagne, Ch. W. *4*, 296; C. *1907*, I, 1769. — R. A. Gortner, Am. *39*, 157; C. *1908*, I, 1215. — J. G. Maschhaupt, Ch. W. *5*, 807; C. *1908*, II, 1957.

[2]) A. Coehn und H. Becker, Z. El. *13*, 545; C. *1907*, II, 879.

[3]) G. Le Bon, C. r. *153*, 49; C. *1911*, II, 931.

[4]) Axmann, D. m. W. *47*, 835 (1921); C. *1921*, IV, 786.

[5]) A. Tian, C. r. *156*, 1063; C. *1913*, I, 1849.

[6]) F. Schanz, C. *1921*, I, 335.

Zehnfache und eine Steigerung der ultravioletten Strahlung im Gebiete von 366 μμ auf das Zehn- bis Zwanzigfache der bisherigen Quarzquecksilberbogenlampen aufweisen.[1])

Über die rationelle Anwendung von Quecksilberlampen bei Laboratoriumsversuchen, die zur Erzielung des Maximums normaler Strahlen einzuhaltenden Entfernungen und eine Einrichtung zur Bestrahlung großflächiger Proben äußert sich Entat[2]). Nach ihm kann in 3—4 Stunden mit einer Quecksilberlampe die Wirkung einer 30tägigen Sonnenbestrahlung erreicht werden.

Berlemont und George[3]) haben eine Quarzlampe gebaut, die unter Vermeidung der Luftleere, also mit Atmosphärendruck arbeitet und eine selbsttätige Zündung ermöglicht.

Für monochromatisches Licht[4]) wird die Cooper-Hewittsche Quarz-Quecksilberlampe empfohlen[5]). Vergleichende Versuche nach der Fluorometermethode[6]) haben jedoch ergeben, daß die Energieemission der kurzwelligen Strahlen bei der Heraeus-Quarzlampe größer ist, und zwar um so mehr, je kürzere Wellen man betrachtet[7]).

4. Halbwattlampen.

Gehlhoff[8]) empfiehlt eine gasgefüllte Halbwattlampe als eine Lichtquelle verhältni mäßig großer ultravioletter Energie, die gegenüber Quecksilberdampf- und Bogenlampen und Funken zwischen Metallelektroden den Vorteil eines kontinuierlichen Spektrums hat (Spannung 6—8 Volt, Str.-St. 15—20 Amp.).

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Leverkusen, verwenden die Strahlen der Osramhalbwattlampe, die ein nahezu gleichwertiger Ersatz des Sonnenlichts bei chemischen Reaktionen sein sollen[9]).

Über einen Apparat zur photochemischen Verwendung der strahlenden Energie einer gewöhnlichen Glühlampe siehe Literatur[10]).

Magnesiumlicht, viel benutzt zu photographischen Zwecken, kommt als Dauerlicht in der

5. Nernstlampe

zur Verwendung. Sie eignet sich mehr zu spektralanalytisch-photochemischen Versuchen. Für lichtchemische Reaktionen organischer Systeme erwies sie sich der Heraeus-Lampe unterlegen, die in der Wirkung dem Sonnenlichte wenig nachstehen soll[11]). (Siehe Entat[2]).)

---

[1]) W. C. Heraeus, C. *1920*, IV, 7. [2]) M. Entat, C. *1920*, II, 20.

[3]) Berlemont und George, C. *1921*, IV, 408.

[4]) Vgl. auch Siemens-Schuckertwerke, C. *1920*, IV, 629, D. R. P. 325875, Herstellung intensiven Lichts durch Verbrennung zerstäubter Metalle in stark sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

[5]) Chr. Fabry und H. Buisson, C. r. *142*, 784; C. *1906*, I, 1478.

[6]) Chr. Winther, Z. El. *19*, 389; C. *1913*, II, 8.

[7]) Chr. Winther, Z. El. *20*, 109; C. *1914*, I, 1144. Vgl. auch die Messungen von Coblentz und Kahler an der Cooper-Hewitt-Lampe, C. *1921*, IV, 623.

[8]) Gehlhoff, C. *1921*, II, 783. — Die Lampen werden von C. P. Goerz, A.-G., vertrieben.

[9]) Farb.-F. v. Fr. Bayer u. Co., D. R. P. 297933; C. *1921*, II, 803.

[10]) Volmar und Dufraisse, C. *1921*, II, 251.

[11]) F. Sachs und S. Hilpert, B. *37*, 3428 (1904).

Spektra verschiedener Lichtquellen.

Wellenlänge in Milliontel mm

1. Sonne (in der Ebene) 1
2. Kohlenbogenlampe 2
3. Solluxlampe (weißglühende Wolframspirale) 3
4. Quarzlampe ohne Filter 4
5. „ durch 1,3 mm Klar-Uviolglas 5
6. „ „ 2,6 mm (doppelt) Klar-Uviolglas . . . 6
7. „ „ 1,3 mm Uviolglas-Blaufilter Normal . . 7
8. „ „ 2,6 mm (doppelt) Uviolglas-Blaufilter . . 8
9. „ „ sehr dünnes Fensterglas (1 mm). . . . 9
10. „ „ Celluloidschirm 0,25 mm 10
11. „ „ Glimmerschirm 11

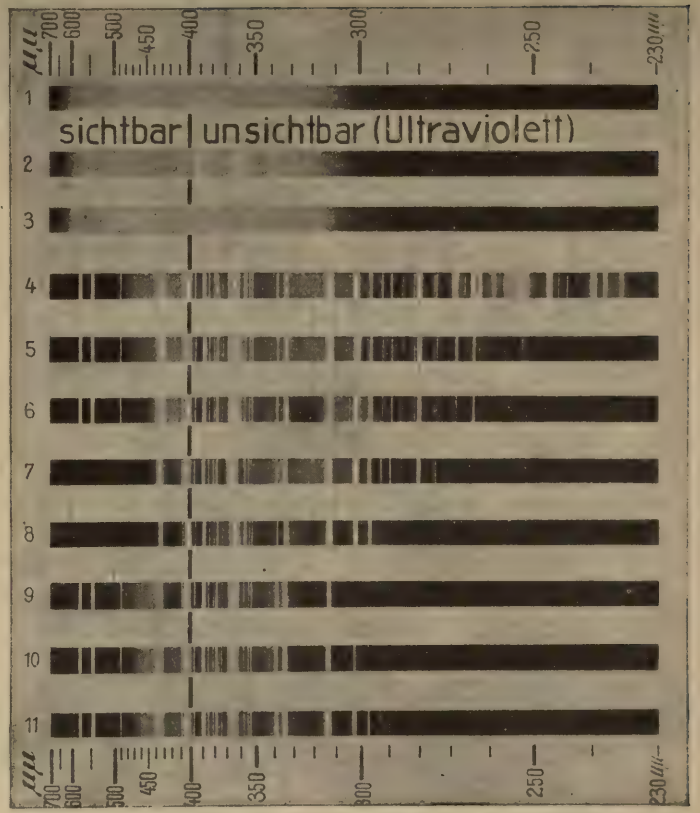


Abb. 21.

(Das Quarzlampenspektrum reicht in Wirklichkeit weit über den Rand des Bildes hinaus. Der verfügbare Spektrograph vermochte es nur nicht weiter aufzunehmen.)

Auch

6. Auerlicht

ist photochemisch untersucht worden und hat unter anderem Landolt[1]) zu seinen Versuchen mit Lichtfilterlösungen (s. S. 933) gedient.

Mit

7. Kerzenlicht

sind von Rumford[2]) historische Versuche über die Bleichung von Farben angestellt worden.

11. Zerlegung des Lichts. Lichtfilter. Lichtdurchlässigkeit verschiedener Stoffe. Polarisiertes Licht.

Sollen sämtliche von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlungen zur Wirkung gebracht werden, so ist es natürlich am zweckmäßigsten, alle irgendwie absorbierenden Zwischenschichten auszuschalten und die unbedeckte Substanz hüllenfreiem Lichte auszusetzen, soweit sich solches nicht durch die Flüchtigkeit des zu bestrahlenden Substrats oder der Reaktionsprodukte bzw. durch den Bau der zur Bestrahlung verwandten Lampe verbietet. Der große Unterschied in der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Strahlenarten (siehe oben S. 924, 926, Einfluß der Wellenlänge), die sich nicht selten photochemisch entgegenarbeiten[3]), erfordert in bestimmten Fällen jedoch eine Zerlegung des Lichts und somit die Zerlegung besorgende Zwischenschichten.

Kommt es nur auf eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Teile des Spektrums an, so kann man sich der spektralanalytischen Zerlegung des Lichts durch Prismen oder Gitter bedienen, hat aber dann mit einer erheblichen Einbuße an Beleuchtungsstärke zu rechnen, so daß man, wenn diese eine entscheidende Bedeutung hat, lieber zu Lichtfiltern greift, um die nichtgewünschten Strahlen auszuschalten.

Als solche dienen einmal zwischen Licht und Substanz gebrachte bzw. auf diese gedeckte gefärbte Gläser oder farbige Flaschen[4]), in die man den „Photolyten" einfüllt. Soll die Strahlungsquelle in das System eingetaucht werden, so muß sie natürlich einen entsprechend gefärbten Glas- oder Quarzmantel erhalten und der Zutritt von Tages- und Sonnenlicht durch passende Wahl des Reaktionsgefäßes (Porzellan, besser Steingut u. dgl.), oder Hüllen von schwarzem Papier, Einsetzen in Tinte usw. verhütet werden.

Häufig bedient man sich gefärbter Lösungen als Lichtfilter[5]). Die kurzwelligen blauen und violetten Strahlen werden durch eine Lösung von neutralem Kaliumchromat, die langwelligen durch Kupfersulfatlösung absorbiert. Chininsulfatlösung läßt den ganzen sichtbaren Teil des Spektrums durch, hält aber die ultravioletten Strahlen unter 400 $\mu\mu$ zurück

Landolt[6]) hat ein System von Lichtfiltern angegeben, mit welchem man aus einem Auerschen Gasglühlicht fünf fast gleichmäßig über da sicht-

[1]) H. Landolt, Das opt. Dreh.-Verm. [2]) Rumford, Philos. papers I.
[3]) Siehe A. Tian, C. r. *155*, 141; C. *1912*, II, 798.
[4]) Siehe z. B. J. Bertram und R. Kürsten, J. pr. *51*, 322 (1895); B. *28*. R. 387 (1895). [5]) Siehe auch W. Lenz, B. Pharm. *17*, 161; C. 1907, II, 9.
[6]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. S. 388.

bare Spektrum verteilte Bezirke herausblenden kann, deren Wirkung in erster Annäherung derjenigen einzelner Wellenlängen gleicht:

Lichtfiltersystem nach Landolt für Auerlicht.

Spektrales Rot von 718—639 $\mu\mu$ erzeugt man mit einer Lösung von Hexamethylpararosanilinchlorhydrat, dem Krystallviolett 5 BO des Handels, indem man zur Fortnahme blauvioletter Strahlen Kaliumchromatlösung vorschaltet;

Gelb, von 614—574 $\mu\mu$, durch drei hintereinander geschaltete Lösungen von Nickelsulfat, Kaliumchromat und Kaliumpermanganat;

Grün, von 540—505 $\mu\mu$, durch Kupferchlorid- und Kaliumchromatlösungen;

Hellblau, von nur mangelhaft bestimmbarer Zone;

Dunkelblau, von 478—410 $\mu\mu$, durch Lösungen von Krystallviolett und Kupfersulfat.

Bei Anwendung anderer Lichtquellen als des Auerlichts muß sich die Verteilung natürlich etwas ändern.

Lichtfiltersystem von Hartmann für Uviollampen.[1])

Methylviolett 4 R (Agfa) in sehr verdünnter Lösung, in ca. 12 mm dicker Schicht. In getrennter Küvette und gleich dicker Schicht Nitrosodimethylanilin, soviel sich in kaltem Wasser schnell löst. Dieses Filter schneidet — abgesehen von roten Strahlen, die photographisch unwirksam sind und auch im Lichte der Quecksilberlampe nicht vorkommen — alle Strahlen größerer Wellenlänge völlig ab und läßt nur die drei Linien λ 3650, 3655 und 3663 kräftig durch.

Methylviolett in so starker Konzentration, daß die Linien bis λ 4359 ausgelöscht werden. Chininsulfat (in getrennter Küvette) löscht die Linien bis λ 3650 aus. Das kombinierte Filter läßt nur λ 4047 und 4078, bei starker Belichtung auch λ 3984 durch.

Kobaltglas kombiniert mit Aeskulinfilter läßt die intensive Linie λ 4359 nebst ihren beiden Begleitern fast ungeschwächt durch und schneidet alle anderen Strahlen völlig ab.

Guineagrün B extra (Agfa) + Chininfilter. Das Guineagrün läßt bei hinreichender Konzentration nur die wenig intensive Quecksilberlinie λ 4916, allerdings auch etwas geschwächt, durch, schneidet aber die benachbarten äußerst intensiven Linien λ 4359 und γ 5461 gänzlich ab. Außer einem photographisch unwirksamen Streifen im Rot läßt dieses Filter nur noch die ultraviolette Gruppe bei λ 3650 durch, und es könnte daher auch an Stelle des Nitrosodimethylanilins als Ultraviolettfilter (in Verbindung mit Methylviolett) verwendet werden; die Durchlässigkeit des Nitrosodimethylanilins für Ultraviolett ist jedoch erheblich größer. Schneidet man durch das Chininfilter die ultravioletten Linien ab, so läßt die Kombination nur die Linie λ 4916 durch.

Neptungrün S (Bayer, Elberfeld) + Chrysoidin. Man trägt in eine schwache hrysoidinlösung, welche nur das gelbe Linienpaar bei γ 5790 und die grüne Linie λ 5461 durchläßt, soviel von dem grünen Farbstoff ein, bis die gelben Linien verschwinden. Dieses Filter schwächt auch die Linie λ 5461 schon etwas, und es wird bei der Durchprüfung einer größeren Zahl von Farbstoffen wohl möglich sein, das Neptungrün durch eine noch besser wirkende Substanz zu ersetzen (etwa Echtgrün, Indulin, Diphenblau).

Chrysoidin + Eosin. In die schwache Chrysoidinlösung trägt man soviel Eosin ein, bis die Linie λ 5461 verschwindet. Dieses Filter wirkt sehr gut.

Lichtfiltersystem nach Winther[2]) **für Quarz-Quecksilberlampen.**

Das Blaufilter enthält in 100 ccm wässeriger Lösung 0,0075 g Rhodamin, 2 g Chininsulfat und 6 ccm n-Schwefelsäure. Es werden 38% der Linie 436 $\mu\mu$ neben unmeßbaren Spuren der Linien 405 und 366 $\mu\mu$ durchgelassen.

Das Violettfilter zur Isolierung der Linie 405 $\mu\mu$ besteht aus 0,03 g Diamantfuchsin und 4 g Chininchlorhydrat pro 100 ccm alkoholischer Lösung. Es treten 34% der Linie und eine Spur von 436 $\mu\mu$ durch das Filter.

Ein Ultraviolettfilter, bestehend aus 0,03 g Diamantfuchsin in 100 ccm wässeriger Lösung, läßt 31% der Linie 366 $\mu\mu$ durch, ein anderes — 0,0243 g Kaliumchromat und 0,00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 ccm wässeriger Lösung — 30% der Linie 313 $\mu\mu$, 19% der Linie 302 $\mu\mu$ und eine Spur von 436 $\mu\mu$.

[1]) Hartmann, Z. w. P. *1*, 259 (1903). [2]) Winther, El. *19*, 394; C. *1913*, II, 8.

Die Filter sind selbst ziemlich unempfindlich.

E. Pringsheim jun. stellt Gelbfilter her durch Überziehen von Glasplatten mit einer Auflösung von Methylorange in Gelatine[1]). Neuerdings wird das Na-salz der Glukosephenylosazon-p-karbonsäure als alle anderen übertreffendes Gelbfilter unter dem Namen Eastmangelb empfohlen[2]). Ein geeignetes Filter zur Ausschaltung der violetten Strahlen ist nach Plotnikow[3]) eine Auflösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Filterlösungen füllt man in Küvetten mit planparallelen Wänden. Die ältesten sind von Landolt wesentlich verbessert worden, indem er Glasplatten auf Ringe aufkittet. Winther[4]) klebt auf die beiden gegenüberliegenden Flächen eines mit weiter Durchbohrung versehenen parallelopipedischen Mahagoniklotzes Glasscheiben auf und füllt den ausgebohrten und ausgepichten Raum durch einen passend ausgebohrten Zulaufkanal. Eine Präzisionsküvette beschreibt Stintzing[5]).

Zur Gewinnung reinen ultravioletten Lichts durch Absorption bedient sich Lehmann[6]) de Nitroso-Dimethylanilins in Verbindung mit Jenaer Blauuviolglas und Kupfersulfat. Die beiden Wände der Küvette für die Kupfersulfatlösung sind als Filter ausgebildet und bestehen aus Blauuviolglasplatten, deren eine auf der Außenwand mit Nitrosodimethylanilin in Gelatine präpariert ist. Das Nitrosodimethylanilin absorbiert nach Wood den größten Teil des sichtbaren Spektrums, während die ultravioletten Strahlen ungehindert durchgehen. Die noch zurückbleibenden Strahlen des sichtbaren Spektrums können nach ihm durch Anwendung von Kobaltglas und passendem grünem Glase beseitigt werden[7]).

Als Absorptionsfilter für Infrarot von 800 μμ ab bewährten sich drei hintereinanderstehende Tröge von je 3 mm Durchmesser mit Chrysoidin (1 % wässerige Lösung), Methylgrün 2 % wässerige Lösung) und Naphtolgrün (1—2‰ wässerige Lösung[8]).

Gefärbte Filtergläser sind im Handel, so Rot-, Grün- und Blaufiltergläser, Blau Uviolglas und für das äußerste Rot durchlässiges Kobaltglas[9]).

Kopp und Joseph benutzen ultraviolett absorbierende Lichtfilter, gekennzeichnet durch den Gehalt an solchen nicht glykosidartigen Cumarinderivaten, welche durch einfache bathochrome Gruppen wie OH, NH_2, COOH, C_6H_5 usw. ein- oder mehrfach substituiert sind[10]).

Seit einiger Zeit erscheinen auch farblose, Ultraviolett absorbierende Augengläser im Handel[11]).

Über Zusammensetzung und Anwendung von Lichtfilterlösungen be-

---

[1]) E. Pringsheim jun., Bot. *26a*, 556 (1908); C. *1909*, I, 418.

[2]) Mees und Clarke, C. *1920*, II, 712.

[3]) J. Plotnikow, Z. ph. C. *75*, 385; C. *1911*, I, 635.

[4]) Chr. Winther, B. *35*, 1976 (1902); C. *1902*, II, 237.

[5]) H. Stintzing, Kolloidchem. Beih. *6*, 231 (1914); C. *1915*, I, 777.

[6]) O. Lehmann, Ph. Z. *11*, 1039; C. *1911*, I, 55.

[7]) Wood, Phil. M. [6], *5*, 257; C. *1903*, I, 553. — Wood beschreibt verschiedene Anwendungsformen von Nitrosodimethylanilin in Gelatine, Glycosin auf Glas, Quarzplatten usw.

[8]) G. Michaud und J. Fidel Tristan, A. sc. Genève [4], *41*, 53; C. *1916*, I, 540.

[9]) Schott u. Gen., Jena.

[10]) Kopp und Joseph, C. *1912*, II, 1919.

[11]) Euphos-Glas, siehe S. 926 und Sanoscop-Glas C. *1918*, II, 787.

richtet Lenz[1]), über Lichtfilter gegen ultraviolette Strahlen, und deren Vorkommen, Wirkung und Absorption Mannich[2]).

Vgl. auch Miethe über ultraviolettdurchlässige Filter[3]).

Um Arzneien vor Lichtwirkung schützen zu können, hat man auch die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Flaschengläser untersucht[4]).

Über die Absorption des Lichts durch Gase siehe z. B. Ribaud[5]).

Von der unerwünschten Zerlegung bzw. Absorption des Lichts durch die verschiedenen Lampenhüllen wie Glas, Uviolglas, Quarz ist im Abschnitt „Künstliche Lichtquellen", S. 927, die Rede gewesen.

Wohl im Auge zu behalten ist aber auch die

Verschiedenheit der Lichtdurchlässigkeit der gebräuchlichen Lösungsmittel.

In der Einleitung sind bereits die Befunde Benraths erwähnt worden, wonach Wasser und hydroxylhaltige Verbindungen, letztere in mit der Anzahl ihrer Hydroxyle steigendem, mit zunehmendem Molekulargewicht aber sinkendem Maße, in hohem Grade durchlässig sind, während Ester und Kohlenwasserstoffe fast alle wirksamen Strahlen beispielsweise der Quecksilberlampe verschlucken[6]). Nach Massol und Faucon sind Methyl- und Äthylalkohol in Schichten bis zu 10 cm für Ultraviolett sehr durchlässig. Beim Propylalkohol nahm die Durchlässigkeit mit der Schichthöhe langsam ab, ebenso trat mit steigendem Molekulargewicht eine Abnahme ein. Sekundäre Alkohole erwiesen sich etwas, tertiäre bedeutend durchlässiger als normale[7]).

Lichtdurchlässigkeit der Mineralien.

Manche gefärbte Medien zeigen eine hohe Ultraviolett-Durchlässigkeit, so Steinsalz, Sylvin, Chilisalpeter, Flußspat, Diamant, Keinzit, Granat, Hyazinth, Topas, Smaragd, Rubin, Turmalin, Spinell, Cyanit, Beryll und Cordierit[8]). Für Quarz, Viscose, Aceton, Glas und Celluloseacetat wurde die Durchlässigkeit gegenüber Ultraviolett von Henri bestimmt[9]).

Lichtdurchlässigkeit von Pflanzen.

Besonders interessant im Hinblick auf den pflanzlichen Assimilationsvorgang ist das Verhalten der Blätter, die sich zum Teil, so bei Tradescantia-,

---

[1]) W. Lenz, B. pharm. *17*, 161; C. *1907*, II, 9.

[2]) C. Mannich, B. pharm. *19*, 388; C. *1910*, I, 323.

[3]) Miethe und Stenger, Z. wiss. Ph. *19*, 57; C. *1920*, I, 1.

[4]) Coebergh, Pharm. Weekblad, *57*, 1452; C. *1921*, II, 329. — Kupferoxydulglas läßt langwelliges Licht über 700 $\mu\mu$ durch. Dunkelbraunes, durch C und S gefärbtes Glas ist bis 500 $\mu\mu$ durchlässig, helleres aber für alle Wellenarten. Grünes (Fe) Flaschenglas in dicker tiefgefärbter Schicht ist bis 450 $\mu\mu$ undurchlässig. Signalglas, mit Cr_2O_3 oder CuO gefärbt, zeigt je nach Intensität die Durchlässigkeitsgrenze bei 450—470 $\mu\mu$ und oberhalb 660 $\mu\mu$. Blaues Glas ist durchlässig für Blau, Violett, Ultraviolett und Rot. Schwarzes Glas für Violettrot. Zur Prüfung wird 1%ige Benzidinlösung in Chloroform und AgCl-Celloidinpapier empfohlen.

[5]) G. Ribaud, C. r. *155*, 900; *157*, 1065; C. *1913*, I, 8; *1914*, I, 331; Ribaud und Wood, Phil. Magaz. [6], *27*, 1009; C. *1914*, II, 456; Ribaud, C. *1920*, I, 601.

[6]) A. Benrath, A. *382*, 235 (1911).

[7]) Massol und Faucon, Bl. [4], *11*, 931; C. *1912*, II, 2044.

[8]) H. W. L. Absalom, Phil. M. [6], *33*, 450; C. *1917*, II, 794.

[9]) Herr und Frau V. Henri, C. r. *155*, 315; C. *1912*, II, 853.

Pteris-, Selaginella-, Panicum-Arten, als erheblich ultraviolettdurchlässiger denn Glas, in anderen Fällen als diesen gleichkommend erweisen (Adiantum-, Phalangium-, Primula- und Begonia-Arten). Einzelne Blätter aber lassen wiederum die Strahlen λ 435 und 404, und auch diese nur schwach, hindurchgehen[1]). Im allgemeinen werden die Strahlen zwischen 8000 und 10500 Angström-Einheiten von der Vegetation stark zurückgeworfen[2]). Der Kieselpanzer der Diatomeeen ist ähnlich ultraviolettdurchlässig wie Quarz. Nur die cutinisierte oder mit Wachs überzogene Epidermis, auch das Chlorophyll[3]), nicht aber das Anthocyan, zeigen eine gewisse Schutzwirkung, was von Bedeutung ist, weil ultraviolette Strahlen äußerst schädigend auf lebende Pflanzen einwirken[4]). Die durch ein Blatt von Phaseolus durchtretenden Strahlen reichten zu einer intensiven Stärkebildung in einem darunter liegenden Blatt vollkommen aus. (Blauer Himmel wirkt stärker als weiße Wolken, diese stärker als direkte Sonne auf die Stärkebildung.)[5]) Gewisse weiße Blumen absorbieren das Ultraviolett stark, und dieselbe Eigenschaft kommt dem Zinkoxyd zu[6]).

Lichtdurchlässigkeit der Atmosphäre.

Von einer gewissen Wichtigkeit für lichtchemische Versuche ist auch die Kenntnis des Verhaltens der Atmosphäre. Die unteren Luftschichten sind transparenter für ultraviolette Strahlen als die oberen[7]). Äußerst leicht passieren die Strahlen zwischen 8000 und 10500 Angström die Atmosphäre und ohne merkliche Diffusion[8]).

Polarisiertes Licht,

dessen bei Erwähnung der Wirkung des Mondlichts schon gedacht wurde, ist neuerdings von Weigert[9]) auf seine chemischen Wirkungen untersucht worden. Er fand, daß linear polarisiertes Licht eine spezifische vom natürlichen Licht verschiedene Wirkung ausübt, worüber im Original nachgelesen werden muß.

12. Apparatur und Verfahren.

Im allgemeinen erscheint es zweckmäßig, möglichst alle Zwischenschichten zwischen Strahlungsquelle und Substanz auszuschalten. Bis zu

---

[1]) P. A. Dangeard, C. r. *158*, 369; C. *1914*, I, 1094. — Siehe auch Fr. J. Meyer, Die Lichtphysiologie der Pflanzen, N. *8*, 842; C. *1921*, I, 178.

[2]) G. Michaud und J. Fidel Tristan, A. sc. Genève [4], *41*, 53; C. *1916*, I, 540. [3]) Vgl. das S. 12 über den roten Farbstoff der Blutbuche Gesagte.

[4]) Ursprung und Blum, Bot. *35*, 385; C. *1917*, II, 170.

[5]) Ursprung und Blum, loc. cit.

[6]) G. Michaud, Arch. Sc. phys. Genève [4], *33*, 498; C. *1912*, II, 477. (Auch in einzelnen Mondkratern soll eine ultraviolette Strahlen nicht reflektierende Substanz vorhanden sein.)

[7]) R. J. Strutt, Pr. R. S., Serie A *94*, 260; C. *1919*, I, 591. — Cornu, C. r. *90*, 940, kam indessen zu anderen Ergebnissen.

[8]) G. Michaud und J. F. Tristan, A. sc. Genève [4], *41*, 53; C. *1916*, I, 540.

[9]) F. Weigert, Verh. D. phys. Ges. *21*, 623; C. *1920*, I, 103; Ann. d. Phys. [4], *63*, 681; C. *1921*, I, 601; Z. El. *26*, 357 (1920); C. *1921*, III, 988. — Siehe auch F. Weigert, Verh. D. Phys. Ges. [3], *1*, 100; C. *1921*, III, 697. Über polaris. Fluoreszenzlicht. Durch polarisierte Erregung erzeugtes Fluoreszenzlicht ist entgegen der bisherigen Annahme ziemlich allgemein polarisiert.

einem gewissen Grade kann dies bei festen und flüssigen Systemen dadurch erreicht werden, daß man sie in offenen Schalen — möglichst von oben — belichtet. Hat man mit Verlust an Substrat oder von photochemischen Reaktionsprodukten durch Verdunstung oder Sublimation, mit Entstehung von Gasen, zu rechnen, so verbietet sich dieses einfachste Verfahren, und es werden Schichten zwischen Lichtquelle und Substrat unentbehrlich. Man wählt diese dann, wenn es auf ein Wirkungsmaximum ankommt, so dünn und lichtdurchlässig wie möglich.

Feste Substanzen breitet man möglichst gleichmäßig auf der Scheibe eines photographischen Kopierrahmens[1]) aus, bedeckt sie mit schwarzem Glanzpapier, befestigt den Rahmen und setzt die Scheibe dann der Bestrahlung aus. Oder man benetzt das Innere eines Rundkolbens gleichmäßig mit einer Lösung der Substanz und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Sehr geeignet für diesen Zweck wie auch zum vollständigen Füllen mit festen oder flüssigen Verbindungen sind Flaschen mit planparallelen Wänden und eingeschliffenem Stopfen. Besonders lichtdurchlässig sind Quarzglasgefäße, demnächst Uviolgläser, die billiger und in Form von Steh-, Rund- und Erlenmeyer-Kolben, Becher- und Reagier-Gläsern der gebräuchlichen Größen im Handel sind.

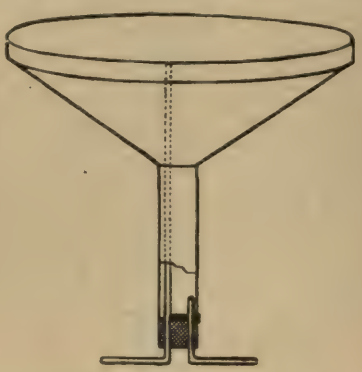


Abb. 22.
Insolationsgefäß nach Szilard.

Baudisch[2]) arbeitete so, daß er Rundkolben mit kapillar verengtem Halse füllte und dann an der verengten Stelle abschmolz. Dies Verfahren erlaubt, alle Reaktionsprodukte, auch gasige, zu gewinnen. Man gibt dann dem verengten Teil des Kolbens solche Länge, daß man einen Schlauch darüberziehen und ihn so mit dem Gasometer verbinden kann. Vorher feilt man ihn schwach an und bricht die Spitze nach dem Überziehen des Schlauchs ab.

Wird der Rundkolben durch die Füllung oder die an der Innenwand haftende Schicht lichtundurchlässig, so kann es sich empfehlen, durch Rotierenlassen für Verteilung der Bestrahlung zu sorgen. Zu diesem Zwecke setzt man den in ein angeschmolzenes engeres Glasrohr auslaufenden Kolbenhals in die zu einem Rohr ausgestaltete Achse einer horizontalrotierenden Schnurlaufscheibe ein.

Abb. 23.
Belichtungsgefäß nach Baudisch.

Nicht selten setzt sich die aus Lösungen infolge der Belichtung entstandene feste Substanz an der Glaswand des Reaktionsgefäßes ab und muß, um die Bestrahlung des übrigen Teiles nicht zu stören, von Zeit zu Zeit entfernt werden, wie z. B. bei der photochemischen Umlagerung gelösten o-Nitrobenzaldehyds in feste o-Nitrosobenzoesäure. In solchen Fällen erprobte der Verfasser eine Beigabe von wenigen Glasperlen, die gestatten, durch kurzes Schütteln die Glaswand zu reinigen.

[1]) Siehe z. B. Bertram u. Kürsten, J. pr. *51*, 322 (1895).
[2]) S. z. B. Baudisch und Hoschek, B. *49*, 2579 (1916); C. *1917*, I. 79.

Ein praktisches Insolationsgefäß wird von Szilard[1]) empfohlen. (Abb. 22.)

Zur Belichtung einer Substanz unter einer Filterlösung benutzte Baudisch[2]) einen sehr einfachen und zweckmäßigen Apparat. (Abb. 23.)

Beide Gefäße sind aus Quarz, dazwischen befindet sich die Filterlösung.

Die 1903 von Schott u. Gen. in den Handel gebrachte

Uviolglas-Quecksilberlampe

ist in Abb. 24 dargestellt. Sie besitzt ein 40—100 cm langes Leuchtrohr aus Uviolglas, das bei senkrechter Stellung unten die negative, stets mit Quecksilber bedeckte Elektrode, oben eine Kohlenanode trägt. Die Lampen werden für 110 und 220 Volt Netzspannung gebaut und verbrauchen 2—3 Ampère. Die Stromstärke muß so eingestellt werden, daß die Kohlenelektrode beim Brennen nicht ins Glühen gerät. Man benutzt dazu einen Vorschaltwiderstand (W der Abb. 24), der noch mit einer Beruhigungsspule von etwa 40 Ohm zur Abschwächung von Stromschwankungen und einem Regulierwiderstand versehen ist.

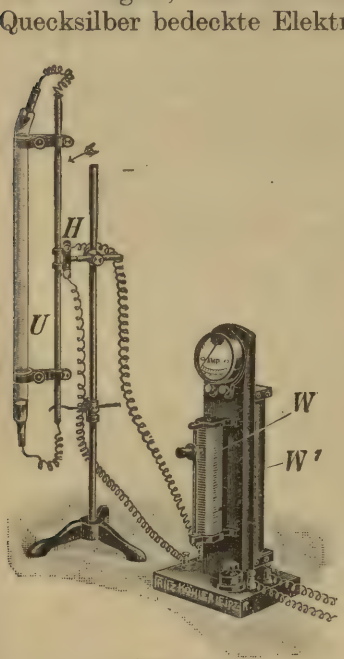


Abb. 24.
Uviolglas-Quecksilberlampe
von Schott u. Gen.

Zündung und Gebrauch der Uviollampe. Die Zündung erfolgt durch das — von Arons eingeführte — Umkippen. Durch Neigen des Rohres bedeckt man die positive Elektrode mit Quecksilber und schaltet den Strom ein. Nun wird die Lampe in ihre frühere Lage gebracht, wobei ein Kontakt entsteht, der Quecksilberfaden zerreißt und das Leuchten beginnt. Falls die Lampe erlischt, so darf die Zündung erst wieder vorgenommen werden, wenn die Kohlenanode sich genügend abgekühlt hat, was etwa 4 Minuten erfordert. Die Zimmertemperatur muß gleichmäßig und darf nicht zu niedrig, auch die Lampe nicht kaltem Luftzug ausgesetzt sein. Sonst beschlägt sich das Glas leicht mit einer die Lichtdurchlässigkeit stark herabsetzenden Quecksilberhaut.

Die Brenndauer der Lampe beträgt etwa 1000 Stunden. Ihre Lichtintensität ändert sich bei sorgfältiger Behandlung wenig.

Unter dem Namen

Uli-Lampe

ist neuerdings der bereits erwähnte, von Axmann (siehe S. 929) beschriebene Leuchtkörper in den Handel gekommen. Er wird von der Maschinenfabrik Kupfermühle in Hersfeld (Hessen-Nassau) hergestellt. Das Leuchtrohr ist aus besonders schwer schmelzbarem Uviolglase und ermöglicht eine der älteren Lampe um ein Mehrfaches überlegene Lichtintensität, da es 3—3,5 Ampère verträgt.

Es kann deshalb erheblich kürzer sein und besitzt bei 1 cm Durchmesser nur etwa 18 cm Länge, ein auch für Transport und Haltbarkeit wesentlicher Umstand. Da es keine Quecksilberverschlüsse, sondern ein-

[1]) Szilard, Z. w. P. *5*, 203 (1907); C. *1907*, II,502.
[2]) O. Baudisch und E. Mayer, B. *45*, 1771 (1912); C. *1912*, II, 844.

geschmolzene Elektroden hat, brennt es in jeder Lage und Stellung, vorausgesetzt, daß alles Quecksilber am negativen Pol verbleibt und die Eisenelektrode daselbst nicht freigelegt wird. Das Rohr zeigt neben der Lichtemission eine starke Wärmestrahlung, für deren Ausschaltung gegebenenfalls Sorge zu tragen ist. Die Brenndauer der Lampe überschreitet bei sachgemäßer Behandlung oft 1000 Stunden, und ihre Intensität läßt in dieser Zeit kaum nach. Sie ist nur für Gleichstrom verwendbar. Bei Wechsel- bzw. Drehstrom ist ein Gleichrichter erforderlich. Da sie verhältnismäßig billig und im Stromverbrauch wirtschaftlich ist, ist sie, obwohl zunächst vorwiegend für medizinische Zwecke gebaut, sicher auch zu lichtchemischen Versuchen gut verwendbar. Abb. 25 zeigt den Brenner, Abb. 26 die Lampe mit Stativ.

Abb. 25.
Uli-Brenner der Maschinenfabrik Kupfermühle.

Der Strahlenbereich des Ulibrenners reicht bis 250 μμ, der Quarzbrenner bis etwa 235 μμ.

Einstellung, Zündung und Gebrauch der Ulilampe. Nachdem der Brenner, negativer Pol (umgebogenes Ende des Brenners) an rotmarkiertem Anschlußdraht, eingebaut ist, muß er sorgfältig so eingestellt werden, daß das Quecksilber vom negativen Pol beim Umkippen vollkommen gleichmäßig zum positiven fließt. Die von der Fabrik mitgelieferte Wandsteckdose ist zu sichern

bei	110	Volt	für	1	Brenner	mit	4 Amp.
„	110	„	„	2	„	„	10 „
„	110	„	„	4	„	„	15 „
„	220	„	„	2	„	„	6 „
„	220	„	„	3	„	„	10 „
„	220	„	„	4	„	„	10 „

Vor dem Anschließen der Wandsteckdose ist die Polarität der Drahtenden mit dem beigefügten Polreagenspapier festzustellen. (Bringt man die beiden Zuleitungen in etwa 2 cm Entfernung in Berührung mit dem angefeuchteten Polpapier, so färbt sich dieses am negativen Pol rot.) Die unverwechselbare Wandsteckdose ist so anzuschließen, daß die kleine Steckerhülse mit dem negativen Pol verbunden ist. Als Verbindungsschnur vom Wandstecker zur Lampe ist die 2 m lange mitgelieferte Litze mit zwei Steckerstöpseln zu verwenden. Ist die Verbindung zwischen Wandsteckdose und der Steckdose am Widerstand je nach vorhandener Spannung 110 oder 220 Volt hergestellt, so bleibt bei 220 Volt das richtige Aufleuchten der Polsucherlampe zu prüfen. Bei richtigem Anschluß zeigt die Polsucherlampe nach Einschalten des Drehschalters an der Lampe ein Aufglimmen des +-Zeichens. Verkehrtes Anschließen zerstört die Lampe in kurzer Zeit.

Zur Zündung sammelt man alles Quecksilber am negativen Pol und kippt den Brenner langsam soweit um, daß das Quecksilber in starkem Faden zur Anode fließt. Tritt die Zündung nicht sogleich ein, so ist die Bewegung zu wiederholen. Ist die Zündung erfolgt, so ist die Lampe **sofort** so weit zurückzudrehen, daß sich alles Quecksilber wieder am negativen Pol befindet. Zeigt wie dies erfahrungsgemäß oftmals der Fall ist, das Netz des betreffenden Orts eine geringe Unterspannung, so muß der Widerstand, um den Brenner zu richtigem Leuchten zu bringen, durch Lösen der seitlichen Umkleidung des Widerstandsgehäuses und Verschieben der Klemme an der Widerstandsplatte verkleinert werden. Übermäßige Änderung des Widerstandes verursacht jedoch Bruchgefahr infolge zu hoher Spannung des Brenners.

ist somit streng zu vermeiden. Das Auslöschen erfolgt durch den an der Lampe angebrachten Drehschalter. Mit dem Wiederanzünden muß 1—2 Minuten gewartet werden, bis sich das heiße Glas am +-Pol genügend abgekühlt hat. Sonst kann es durch das zufließende kältere Quecksilber leicht zum Springen gebracht werden.

Quarzglas-Quecksilberlampe.

Die für Gleichstrom, 220 Volt, 3,5 Ampère von Heraeus gebaute Lampe ist in der Abbildung 26 montiert dargestellt. Man unterscheidet

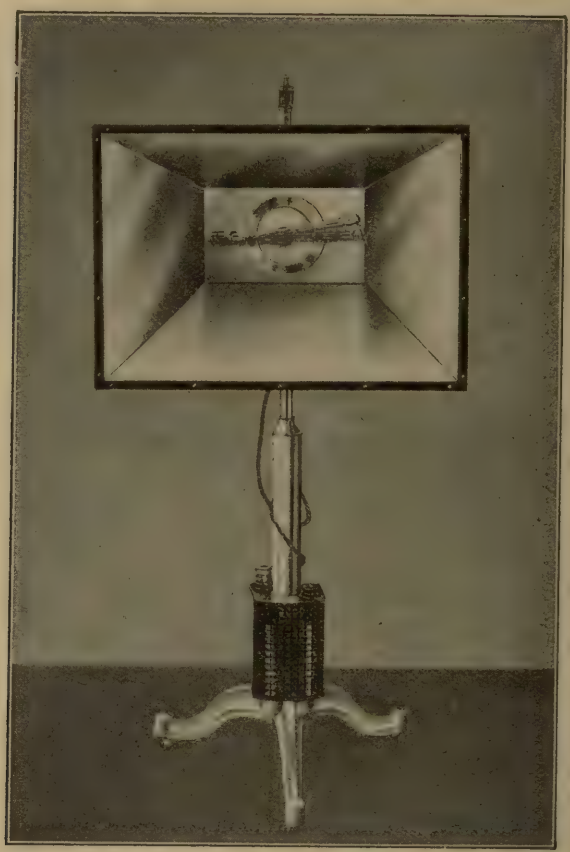


Abb. 26.
Uli-Stativ-Lampe.

das Leuchtrohr L, das Anodengefäß A, das Kathodengefäß K. Die Stromzuführung geschieht durch die in schräger Richtung am linken und rechten Ende aufwärtsführenden Rohransätze hindurch. In diese Rohransätze ist ein Konus aus Nickelstahl eingeschliffen. Dieser ist durch eine geringe Menge Quecksilber gedichtet, welche von einer aufgeschmolzenen Schicht Chattertonkitt überdeckt ist.

Anoden- und Kathodengefäß haben voneinander abweichende Form und Größe erhalten. Das Größenverhältnis beider zueinander entspricht etwa dem Verhältnis der an beiden Polen entwickelten Wärme; dadurch ist erreicht, daß die Wärmeabgabe nach außen etwa im Verhältnis der entwickelten Wärme steht und daß an der Anode nicht wesentlich größere Ver-

dampfung stattfindet als an der Kathode, wie es bei gleichgroßen und gleichgestalteten Elektrodengefäßen der Fall sein würde. Dies ist insofern wichtig, als dadurch die Möglichkeit dauernden Betriebes gegeben ist.

Genau läßt sich das richtige Größenverhältnis der beiden Polgefäße zueinander natürlich niemals herstellen, und es wurde deshalb noch eine weitere Einrichtung getroffen, welche automatisch den Ausgleich zwischen entwickelter und nach außen abgegebener Wärme besorgt. Diese Einrichtung besteht in dem verengten Fortsatz des Kathodengefäßes K nach dem Leuchtrohr L hin. K ist bis in die Verengung hinein mit Quecksilber gefüllt. Die an der kleinen, in der Verengung des Gefäßes gelegenen Quecksilberoberfläche

Abb. 27.
Quarzglas-Quecksilberlampe für 220 Volt Gleichstrom.

entwickelte Wärme wird durch die Mischung des heißen Quecksilbers mit dem kälteren des eigentlichen Gefäßes, welche durch die Aufrührung des Kathodenbüschels bewirkt wird, um so schneller und vollständiger abgeführt, je weiter der verengte Teil des Gefäßes ist, und je näher die Quecksilberoberfläche dem weiten Teil des Gefäßes liegt. Wenn also in einem gegebenen Moment aus irgendeinem Grunde die Wärmeabgabe nach außen zu groß werden sollte, so würde Steigen des Quecksilberniveaus in dem engen Fortsatz und damit geringere Wärmeabgabe eintreten. Durch genügend geringen Querschnitt des verengten Ansatzes und genügend große Dimensionen des eigentlichen Polgefäßes, ist es erreicht worden, daß die Lampe beliebig lange Zeit brennt.

Die elektrische Charakteristik der Lampe ist in erster Linie abhängig von der aus den Elektroden entwickelten Dampfmenge. Diese ist bei sonst gleichen Verhältnissen abhängig von größerer oder geringerer Kühlung der

Elektroden; je besser die Elektroden gekühlt werden, um so größer ist die Stromstärke der Lampe. Um deshalb kleinere Modelle zur Aufnahme größerer Energiemengen fähig zu machen, sind die Elektrodengefäße mit metallischen Kühlkörpern umgeben. Durch einen anhaltenden, gegen die Polgefäße gerichteten Luftstrom läßt sich die Stromstärke der Lampe noch erheblich vergrößern, nur muß man darauf achten, daß nicht Destillation von Quecksilber nach dem einen Pol hin durch ungleichmäßige Kühlung eintritt.

Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt, auf welchem sie höher und tiefer gestellt und zur Zündung gekippt werden kann. In der Ruhelage soll die Lampe eine geringe (ca. 5^0) Neigung nach dem positiven Polgefäß hin haben, so daß nach dem Kippen einerseits das negative Polgefäß bis in die zylindrische Verjüngung hinein mit Quecksilber gefüllt bleibt, und andererseits der Überschuß an Quecksilber zum positiven Pol zurückfließt.

Die Lampe vermag bei 220 Volt Netzspannung dauernd zu brennen bei einer Eektrodenspannung von ca. 25 Volt und ebensowohl bei einer solchen von 180 Volt, bei Akkumulatorenstrom auch bis zu 185 oder 190 Volt. Um in diesen Grenzen die Lampe bis zu jeder beliebigen Spannung brennen lassen zu können, muß ein regulierbarer Vorschaltwiderstand von insgesamt ca. 55—60 Ohm zur Verfügung stehen, der eine Belastung von 3,5 Amp. dauernd und eine vorübergehende Belastung bis zu 7—8 Amp. verträgt.

Zündung und Gebrauch der Quarz-Quecksilberlampe. Es empfiehlt sich bei jedesmaligem Ingangsetzen der Lampe das Leuchtrohr mit einem mit Alkohol benetzten Tuche zu reinigen. Andernfalls brennen die auf dem Rohr befindlichen Staubteile, Fingerabdrücke usw. fest und beeinträchtigen die Durchsichtigkeit des Glases. Ein jedesmal sorgfältig gereinigtes Leuchtrohr bleibt bei normaler Belastung der Lampe dauernd blank.

Man setze die Lampe niemals in Gang und nähere sich der brennenden Lampe niemals ohne die Augen durch eine Brille zu schützen. Die kräftige ultraviolette Strahlung der Lampe erzeugt auch bei kürzester Einwirkung eine schmerzhafte Augenentzündung. Auch die Wirkung auf die übrige Haut ist sehr intensiv; man schalte deshalb am besten eine große Glasscheibe zwischen Lampe und Beobachter. (Vgl. S. 956.)

Die Zündung der Lampe erfolgt in der Weise, daß man den Schlüssel 5 auf die Achse 4 setzt und den Hebel H (vgl. Skizze) aus der Lage 1 in die Lage 2 bringt. Hierbei fließt ein zusammenhängender Faden vom positiven Pol zum negativen. Beim Zerreißen dieses Fadens entsteht der Lichtbogen, und man setzt alsdann die Lampe wieder in horizontale Lage, indem man den Hebel in die Lage 1 bringt. Dabei fließt das übergelaufene Quecksilber zum positiven Pol zurück. Will man die Lampe in vertikaler Lage brennen, so dreht man, nachdem sie den stationären Zustand erreicht hat, den Hebel in die Lage 3; die Feder F bremst den Brenner in jeder Stellung fest.

Es empfiehlt sich, vor dem Zünden diese Bewegung auszuführen, ohne daß die Stromquelle angelegt ist, um sich zu überzeugen, daß der Mechanismus in der richtigen Weise funktioniert. Es muß vor allem vermieden werden, daß beim Kippen soviel Quecksilber vom positiven zum negativen Pol überfließt, daß das vordere Ende der in das Quecksilber tauchenden metallischen Zuleitung beim Heben oder beim Zurücksenken in die Ruhelage aus dem Quecksilber herausragt, anderenfalls würde der Lichtbogen an dieser Zuleitung anfassen und diese zum Schmelzen bringen, oder es würde doch wenigstens das Vakuum der Lampe durch die aus dem Draht freiwerdenden Gase verschlechtert werden.

Beim Zünden der Lampe schaltet man ca. 28 Ohm Widerstand vor. Nach Bildung des Lichtbogens beträgt dann die Elektrodenspannung ca. 25 Volt, die Stromstärke 7 Amp. Überläßt man nun die Lampe sich selbst, so steigt mit der allmählichen Erwärmung des Quecksilbers infolge Steigerung des Dampfdruckes die Spannung auf ca. 60 Volt, die Stromstärke sinkt auf ca. 3,5 Amp. Will man also die Lampe bei niedrigerem Dampfdruck benutzen, so muß man nach der Zündung mehr Widerstand vorschalten. Will man zu höherem Dampfdruck übergehen, so schalte man allmählich

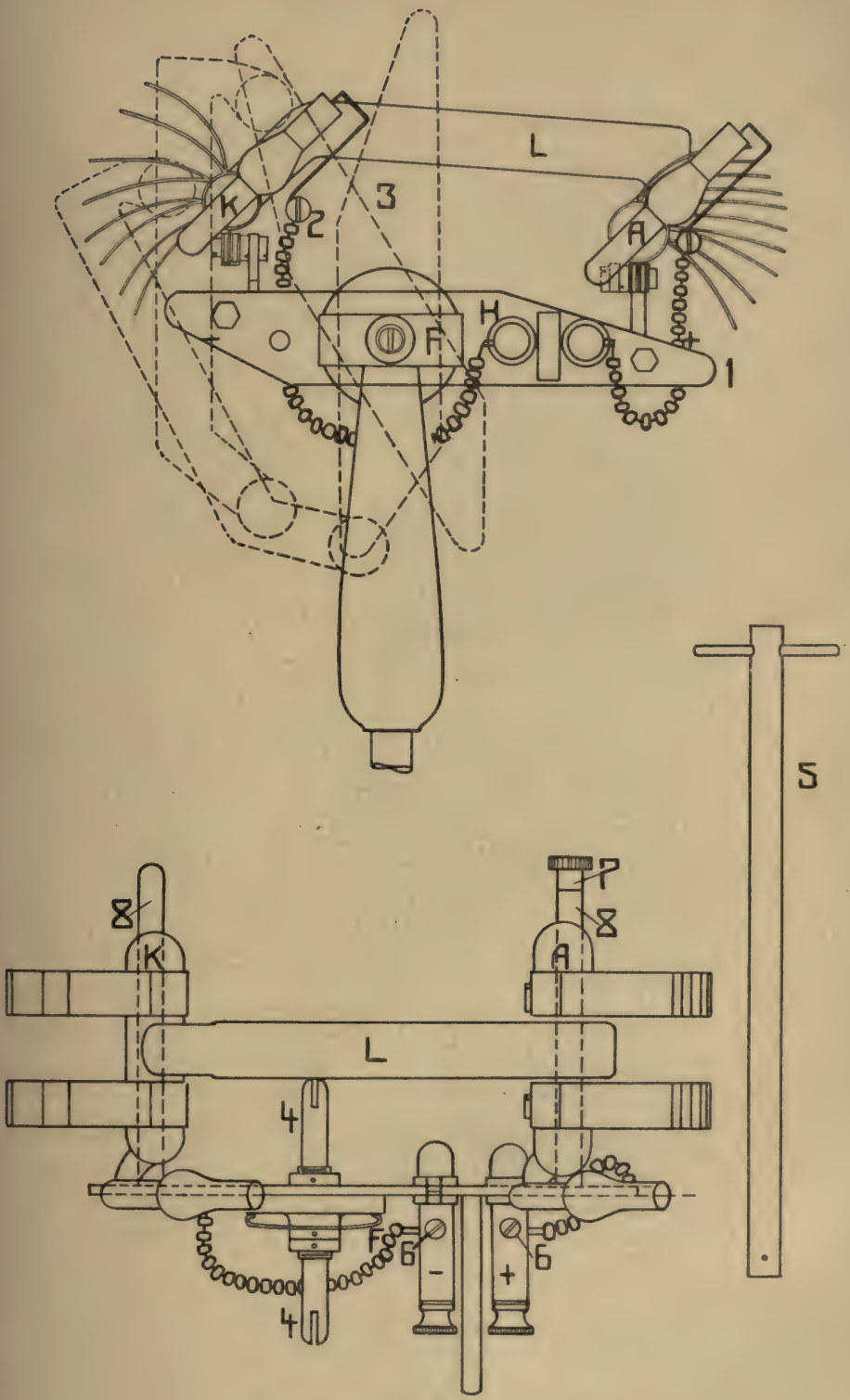
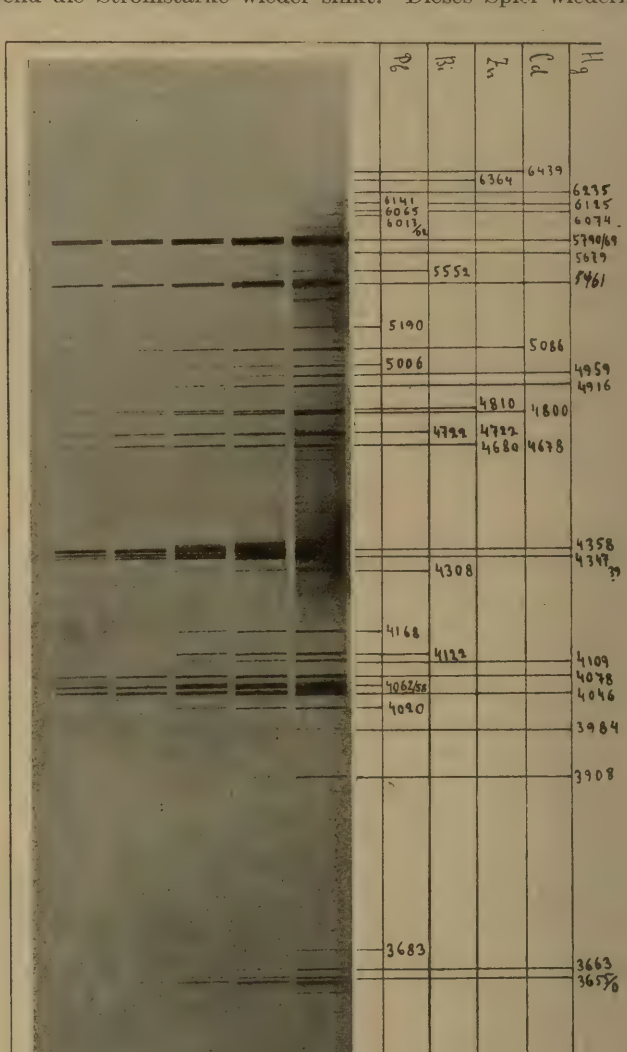


Abb. 28.
Illustration zur Quarz-Quecksilberlampe.

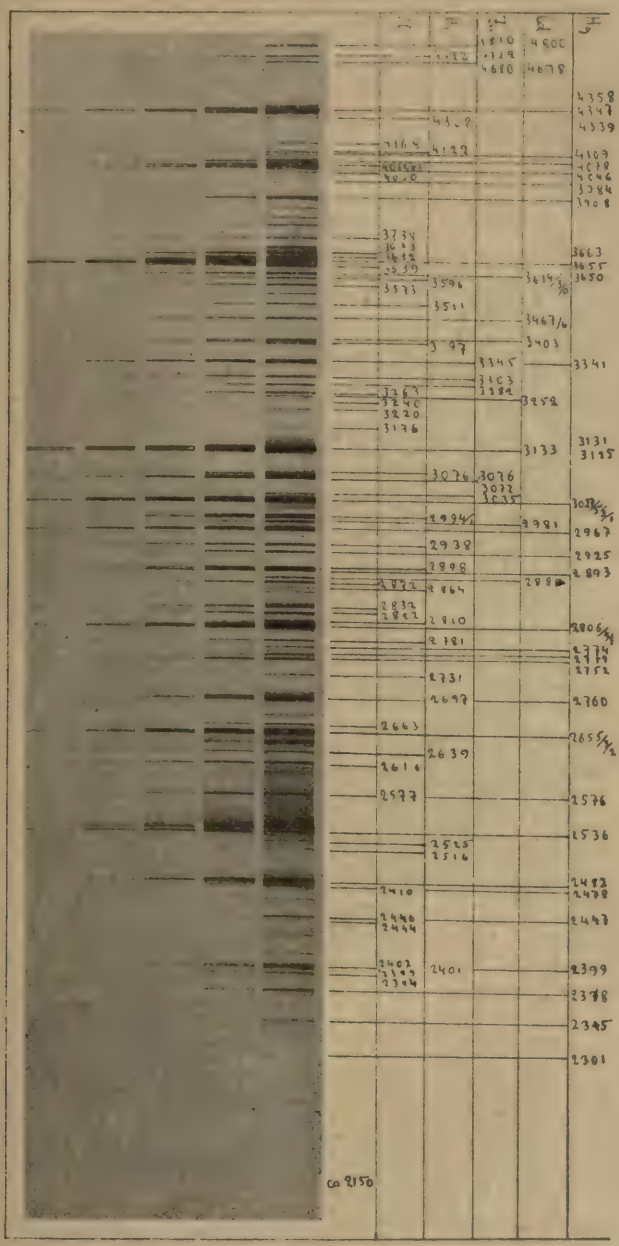
Widerstand aus. Beim Ausschalten von Widerstand steigt zunächst die Stromstärke allein; man achte darauf, daß die Stromstärke niemals 7 Amp. übersteigt. Mit der durch die höhere Belastung allmählich höher werdenden Temperatur der Elektroden und der davon abhängigen Steigerung des Dampfdruckes steigt allmählich auch die Elektrodenspannung, während die Stromstärke wieder sinkt. Dieses Spiel wiederholt sich jedes-



Tafel I.

mal, sobald man Widerstand ausschaltet. Man kann die Belastung, indem man nach und nach Widerstand ausschaltet und die Erreichung des stationären Zustandes abwartet, so hoch treiben, bis die Elektrodenspannung der Lampe 180 Volt beträgt. Die Stromstärke beträgt dann ca. 3,5 Ampère. Bei noch höherer Spannung beginnt die Lampe unruhig zu brennen und erlischt schließlich. Bei Akkumulatorenstrom kann man die Lampe auch bei 190 Volt Elektrodenspannung dauernd brennen. Will man von

noher Belastung zu niedrigerer übergehen, so muß dies durch allmähliches Einschalten von Widerstand geschehen. Bei zu schnellem Zurückschalten erlischt die Lampe. Um die erloschene Lampe von neuem zünden zu können, muß man 1—2 Minuten warten,



Tafel II.

mit sich das Rohr etwas abgekühlt hat. Man versäume nicht, vor erneuter Zündung n Vorschaltwiderstand genügend zurückzuschalten. Es sei noch bemerkt, daß die mpe etwas höhere Spannung und etwas niedrigere Stromstärke zeigt, wenn man in ein Gehäuse einbaut. Dies erklärt sich durch die dann etwas höher werdende ektrodentemperatur.

Das Aufsetzen des Brenners auf das Stativ geschieht wie folgt:

1. Rändelmutter Nr. 7 abschrauben,
2. Brenner auf die Tragachsen 8,8 aufschieben und Rändelmutter 7 aufschrauben
3. die Zuleitungen in den Klemmen einführen und mit den Schrauben 6,6 befestigen.

Das Abnehmen des Brenners erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.

Die elektrische Charakteristik der Lampe findet man in den Annalen der Physik 1906, Bd. 20, S. 563, wo sich noch einige andere die Lampe betreffenden Einzelheiten mitgeteilt finden. Über das Spektrum vgl. ebendort Bd. 23, S. 176.

Bei niedriger Belastung erfüllt der Lichtbogen den ganzen Rohrquerschnitt. Mit zunehmender Belastung schnürt er sich mehr und mehr ein und bildet schließlich einen Faden von ca. 5 mm Dicke. Die Lichtintensität ist dann bei 110 Volt und 3,5 Amp. ca. 1500 HK, bei 220 Volt und 3,5 Amp. ca. 3000 HK. Die spezifische Intensität der sichtbaren und ultravioletten Strahlen ist bei den 110 Volt-Lampen ebenso groß und die Ökonomie ebenso gut wie bei den 220 Volt-Lampen. Bei gleichbleibenden äußeren Verhältnissen ist die Lichtquelle absolut konstant. Die Lampe kann sowohl horizontal wie vertikal brennen[1]).

Die ebenfalls von Heraeus in den Handel gebrachte

Quarzglas-Amalgamlampe

ist mit einer Legierung aus 60% Hg, 20% Pb, 20% Bi, ½% Zn und ½% Cd gefüllt. Sie hat ein besonders im Ultraviolett außerordentlich linienreiches Spektrum, das für das sichtbare Gebiet durch Tafel I, für das ultraviolette durch Tafel II wiedergegeben wird[2]).

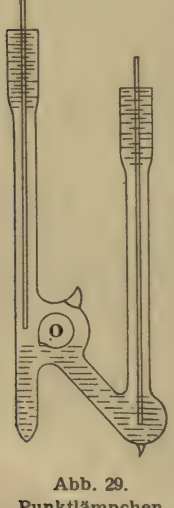


Abb. 29. Punktlämpchen (neueste Ausführung).

Für Fälle, in denen es nicht auf hohe Gesamtlichtstärke, sondern auf größere spezifische Helligkeit ankommt, dient die Heraeussche

Quarzglas-Punktlampe

mit einem Lichtbogen von nur 1—2 mm Länge zwischen einer festen Wolframanode und einer Quecksilberkathode. Sie brennt unter Zwischenschaltung eines Vorschaltwiderstandes kurz nach dem Zünden mit etwa 10 Volt Klemmenspannung, die durch allmähliche Verringerung des Widerstandes bis 18 Volt gesteigert werden darf. Die Stromstärke soll beim Zünden höchstens 4 Amp und beim Einbrennen auch nicht vorübergehend 3,5 Amp. übersteigen, da sonst das Wolfram zerstäubt. Die Lampe hat infolge der großen Stromdichte des Bogens eine bedeutend höhere spezifische Intensität als die gewöhnliche Quecksilberlampe. Während sie bei letzterer etwa 4 HK pro qmm beträgt, kann sie bei dem Punktlämpchen auf das Fünf- (bis Zehn-)fache, für das Gebiet von 366 μμ sogar auf das Zehn- (bis Zwanzig-)fache gesteigert werden.

---

[1]) Über photometrische und spektralphotometrische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck siehe Küch und Retschinsky, Ann. d. Phys. 4. Folge, *20*, 563 (1906). — Literatur über Quecksilberlichtbogen siehe J. Stark, „Die Elektrizität in Gasen" im Handbuch der Physik von A. Winkelmann, 2. Aufl., 2. Hälfte, S. 527. [2]) Siehe L. Arons, Ann. d. Phys., 4. Folge, *23*, 176—178 (1907)

Gebrauchsanweisung für Punktlämpchen. Das Punktlämpchen erlaubt die Bildung eines kurzen Lichtbogens durch Kippzündung. Es ist empfehlenswert, lediglich den einen Schenkel des U-förmigen Quarzkörpers unter Zwischenlage von Kork einzuspannen und zwar derart, daß eine bequeme Drehung um eine Achse möglich ist, die senkrecht auf der Ebene der beiden Schenkel steht, eine Anordnung, die mit Hilfe eines Bunsenstativs leicht zu treffen ist. Bei dem Stromanschluß achte man darauf, daß die Wolfram-Anode mit dem positiven Pol des Netzes verbunden wird, das mindestens 15—20 Volt Spannung haben muß. Der Vorschaltwiderstand ist so zu bemessen, daß selbst bei Kurzschluß, der beim Zünden des Brenners eintritt, der Strom keinesfalls mehr als 4 Amp. beträgt. Beim Kippen wolle man das Lämpchen nur so weit neigen, bis eben Berührung der Anode durch das Quecksilber erfolgt. Stärkere Neigung kann leicht dazu führen, daß sich der Lichtbogen an dre Stromzuführung

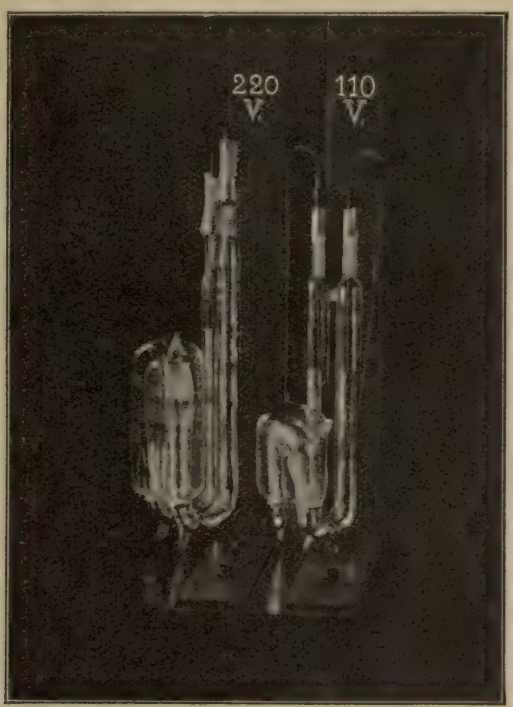


Abb. 30.
220 und 110 Volt-Quarzglaseintauchlampen (Heraeus).

der Kathode bildet und die Lampe unbrauchbar macht. Der nach dem Kippen und Wiederaufrichten einsetzende Lichtbogen hat zunächst eine Klemmspannung von etwa 10 Volt, die durch allmähliches Einbrennen des Lämpchens bei 1—2 mm Lichtbogenlänge auf etwa 18 Volt gesteigert werden kann, wenn man langsam den Widerstand ausschaltet. Will man dauernd mit größter Lichtstärke arbeiten, so ist es sehr wichtig, den Vorschaltwiderstand, der dauernd wenigstens 3½ Amp. vertragen muß, so regulierbar zu haben, daß man ihn um Zehntel Ohm verändern kann. Eine Vermehrung des Vorschaltwiderstandes um derartige Beträge wird gegebenenfalls die Unruhe des Lichtbogens auf ein erträgliches Maß vermindern, was natürlich mit einer entsprechenden Einbuße an spezifischer Intensität verbunden ist. Bei zu hoher Spannung wird die Unruhe des Lichtbogens störend, auch ist mit verminderter Lebensdauer des Lämpchens zu rechnen, die teils durch die Zerstäubung des Wolframs, teils durch die Entglasung des Leuchtrohres bedingt werden kann, die insbesondere bei zu großer Länge des Lichtbogens eintritt. Es empfiehlt sich, diese Länge bei eingebrannten Bogen nicht größer als 1, höchstens 2 mm zu wählen.

Wenn es wichtig ist, den Brenner unverändert an seiner Stelle zu belassen, kann man ihn auch durch Erwärmung der senkrecht unter der festen Anode befindlichen Quecksilbermassen durch eine Flamme zünden. Das durch Dampfblasenbildung in Bewegung gebrachte Quecksilber stellt den erforderlichen Kurzschluß her. Man hat außerdem noch den Vorteil kürzerer Einbrenndauer.

Nach Gebrauch des Brenners vermeide man, ihn auf den Kopf zu stellen.

Rationelle Ausnutzung der chemischen Wirkung der ultravioletten Strahlen bietet die

Quarzglaseintauchlampe,

die für 220 und 110 Volt Gleichstrom (Abb. 30) von Heraeus hergestellt wird.

Beschreibung und Anleitung für den Gebrauch der Quarzglas-Eintauchlampe (Modell 1916, Heraeus). Die Tauchlampe wird entweder direkt in die zu belichtende

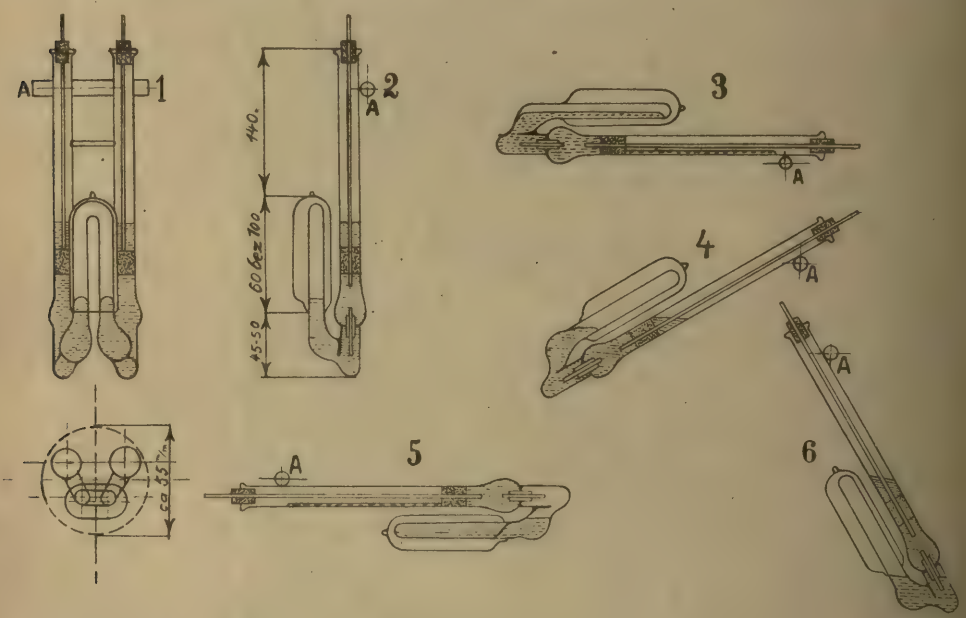


Abb. 31.
Handhabung der Quarzglaseintauchlampe.

Flüssigkeit oder in einen von Wasser durchströmten Quarzzylinder eingesenkt, der seinerseits in der zu bestrahlenden Flüssigkeit Platz findet. Sie besteht aus einem U-förmigen Leuchtrohr, das von einem Quarzmantel umhüllt ist, der das Herantreten der Flüssigkeit an das heiße Leuchtrohr verhüten soll, und zwei Quarzrohrschenkeln von 20—50 cm Länge, die sowohl die Stromzuleitungen enthalten, als auch zur Befestigung des Brenners dienen. Er wird zweckmäßig mit einer Bunsenklammer an dem einen Schenkel kräftig, am besten unter Zwischenlage von Kork, gefaßt, und zwar derart, daß die Achse der Klammer in der durch die beiden Schenkel bestimmten Ebene (oder in einer zu ihr parallelen) und senkrecht zu den Schenkeln liegt, wie in 1 und 2 der Abbildung 31 angedeutet (A-Drehachse). Nach Lüften der Muffenschraube des Bunsenstativs sind dann die für die Zündung notwendigen Drehbewegungen des Brenners um die Achse A leicht und mit Sicherheit ausführbar. 1 und 2 der Abbildung 31 stellen den Brenner in normaler Lage von vorn und von der Seite gesehen dar. Zum Zünden wird er um 90 Grad aufwärts in die Lage der Abb. 3 gedreht, wodurch Kurzschluß im Brenner entsteht. Dabei darf der der Lampe vorgeschaltete Widerstand nicht weniger als 30 Ohm, bei 110 Volt Brenner 20 Ohm, betragen, damit die Kurzschlußstromstärke nicht 6—7 Amp. überschreitet. Durch rasches

Zurückdrehen aus der Lage 3 in die Lage 4 und 2 entsteht der Lichtbogen, der rasch hohe Temperaturen entwickelt, was an dem schnellen Steigen der Spannung eines dem Brenner parallel geschalteten Voltmeters erkannt werden kann. Kurz nach dem Zünden muß der Brenner rasch in die Flüssigkeit eingetaucht werden, damit er nicht Schaden leidet bzw. unbrauchbar wird. In dieser Stellung soll auch der unbenützte Brenner stehen bleiben, da es wichtig ist, daß die in das Quecksilber eintauchenden Korke möglichst die ganze Zeit von einer mehrere Zentimeter hohen Quecksilberschicht bedeckt bleiben.

Je nach der Temperatur des Kühlwassers in der Nähe der Elektroden nimmt der Brenner 2—2,6 Amp. auf, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur der Kühlflüssigkeit bleibt. Die Spannung darf bis auf etwa 170 Volt, bei 110 Volt Brenner 85 Volt, gesteigert werden, was durch allmähliches Ausschalten eines Teiles des Vorschaltwiderstandes erreicht wird.

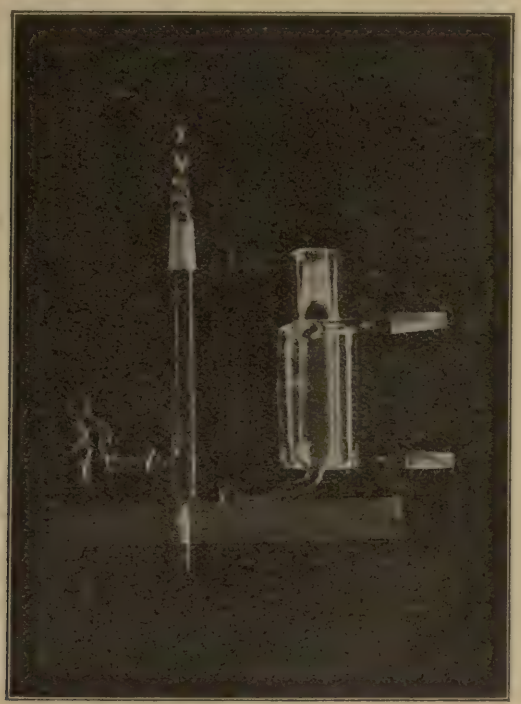


Abb. 32.
Quarzglaseinstecklampe (neueste Ausführung).

Ehe man den Strom einschaltet, führe man die Zündbewegung erst einmal zur Probe aus, um zu sehen, wie sich das Quecksilber auf die beiden Elektroden verteilt. Es soll in dem Schenkel, der mit dem + Pol des Netzes verbunden ist, etwa 1 cm unterhalb des Mantels, an dem anderen Pol etwa 1 cm oberhalb des unteren Mantelrandes stehen. (Abweichungen von einigen Zentimetern spielen, weil solche Unterschiede beim Brennen ausgeglichen werden, keine große Rolle.) Erreicht man dies nicht ohne weiteres, so klemme man in der Lage 3 den Brenner derart ein, daß derjenige Schenkel, der zuviel Quecksilber aufgenommen hat, etwas höher zu liegen kommt als der andere. Das hat dann zur Folge, daß er nach der Kippung weniger Quecksilber enthält.

Nach längerem Gebrauche kann der Fall eintreten, daß der Brenner nicht mehr sofort zündet, selbst wenn eine Kurzschlußstromstärke von 7—8 Amp. gewählt wird, sondern mehrfach gekippt werden muß. In diesem Falle bringe man den Brenner nach Ausschalten des Stromes in die Lage 5, in der sich das Leuchtrohr vollständig mit Quecksilber füllt. Durch allmähliches Senken in die Lage 6 und 2 werden die Gas-

reste in den abgeschnürten Raum an den unteren Teilen der Schliffe verdrängt und es wird nun die Zündung in der oben beschriebenen Weise leicht erfolgen.

Sollen Gase oder Flüssigkeiten an der Lichtquelle nur vorbeigeführt und auf diese Weise der Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgesetzt werden, so bedient man sich der

Quarzglas-Einstecklampe (Heraeus)

mit separatem doppeltem Umhüllungsgefäß aus Quarzglas. Durch den inneren Raum des Gefäßes fließt das Kühlwasser, während die zu belichtenden Gase oder Flüssigkeiten durch den äußeren Raum dieses Gefäßes

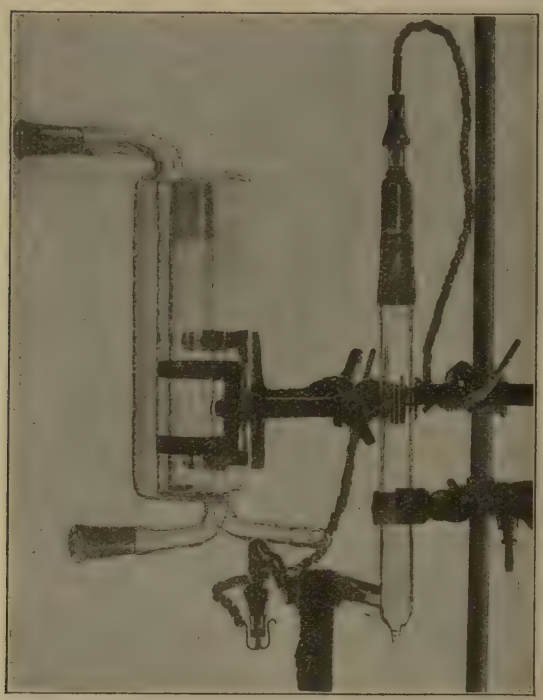


Abb. 33.
Montierung einer Quazglas-Einstecklampe (ältere Ausführung).

unter Benutzung angesetzter Normalschliffe hindurchgeleitet werden. Ist eine Kühlung für den zu belichtenden Stoff nicht erforderlich, so genügt ein einfacher Doppelmantel zum Durchleiten. Der Mantel wird am Stativ eingespannt und der Brenner von oben so eingeführt, daß die konischen Schliffe von Brenner und Mantel gut ineinander passen. (Abb. 32 und 33.)

Für Wechselstrom hat die Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, besondere Lampen gebaut. Die einfachste Anordnung ist in Abb. 34 dargestellt.

Der für Wechselstrom jeder Spannung, übrigens auch für Gleichstrom lieferbare Brenner ist in einer gut durchgebildeten Trag- und Kipp-Vorrichtung hängend montiert und wird durch Neigen des Leuchtrohrs gezündet. Die entsprechenden Daten sind folgende:

Wechselstrom,	jede	Spannung,			0.76	KW,	2500 HK
Gleichstrom	220	Volt,	2.5	Amp.	0.55	„	2000 „
„	220	„	3.5	„	0.77	„	3000 „
„	110	„	4.0	„	0.44	„	1200 „

Von der Verwendung von Gleichstrom 110 Volt ist immer nach Möglichkeit abzusehen, da der 110 Volt-Brenner nur die halbe Leuchtrohrlänge,

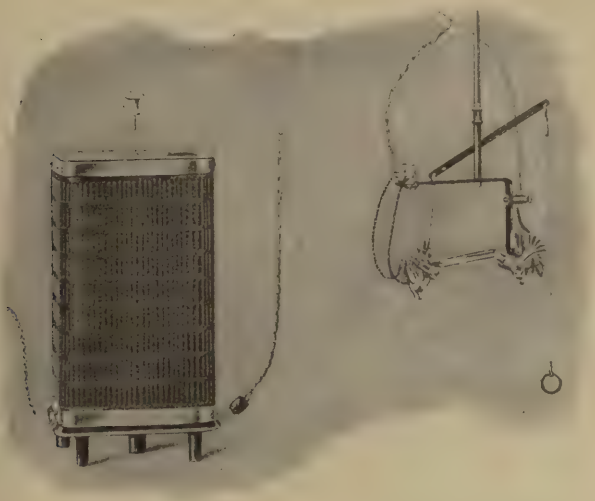


Abb. 34.
Quarzlampe, Industriebrenner, hängend, Type U V H für Wechselstrom.

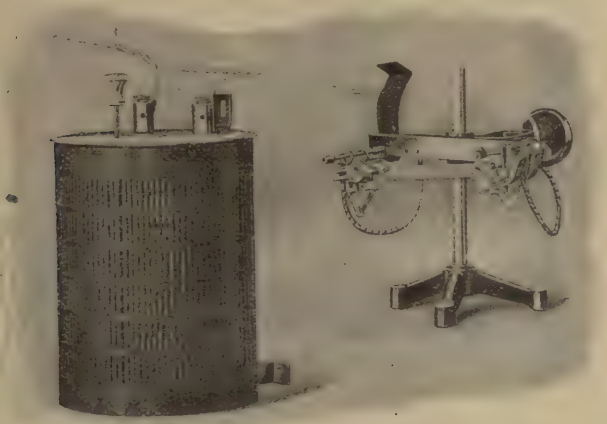


Abb. 35.
Brennertype U V S, Industriebrenner auf Tischstativ.

6 cm, bei größerer Stromstärke also größere Polgefäße hat, und daher die freie Lichtausstrahlung bei dieser Spannung merklich behindert ist. Quarzbrenner arbeiten ihrer Natur nach besser und wirtschaftlicher bei höherer Spannung. In Fällen, wo nur 110 Volt oder Wechselstrom zur Verfügung steht, ist unbedingt die Wechselstromtype (Abb. 34) vorzuziehen.

Der Brenner kann anstatt hängend auch auf einem kleinen Tischstativ angebracht werden (Abb. 35, Apparat für Gleichstrom). Er wird ebenso für Gleichstrom wie für direkten Anschluß an Wechselstrom geliefert.

Sollen Flüssigkeiten chargenweise in größeren Behältern mit Ultraviolettlicht behandelt werden, und erscheint eine größere Intensität der Strahlung wünschenswert, so kommt der

Starklicht-Mantelbrenner,

Type U. V. 500 der Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, in Betracht. Dieser in Abb. 36 dargestellte Brenner ist für 500 Volt Gleichstrom gebaut, verbraucht 3,5 Amp., 1,75 KW bei 6000 HK photometrischer Helligkeit. (Für direkten Wechselstrombetrieb ist er noch nicht durchgebildet.)

Der lange in U-Form umgebogene Brenner ist mit einem 4—5 cm weiten Quarzrohr umgeben, das an einem in der Abbildung viereckigen Flansch

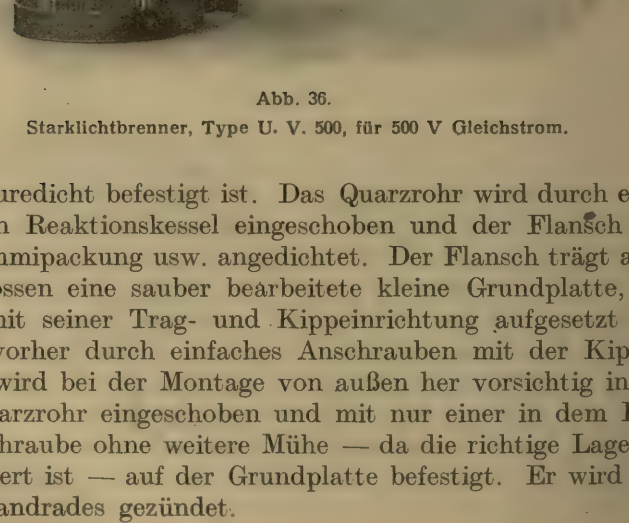


Abb. 36.
Starklichtbrenner, Type U. V. 500, für 500 V Gleichstrom.

wasser- und säuredicht befestigt ist. Das Quarzrohr wird durch eine seitliche Öffnung in den Reaktionskessel eingeschoben und der Flansch in üblicher Weise mit Gummipackung usw. angedichtet. Der Flansch trägt außen rechtwinklig angegossen eine sauber bearbeitete kleine Grundplatte, auf welche der Brenner mit seiner Trag- und Kippeinrichtung aufgesetzt wird. Der Brenner, der vorher durch einfaches Anschrauben mit der Kippachse verbunden wird, wird bei der Montage von außen her vorsichtig in das bereits eingebaute Quarzrohr eingeschoben und mit nur einer in dem Bild ersichtlichen Flügelschraube ohne weitere Mühe — da die richtige Lage durch Präzisionstifte fixiert ist — auf der Grundplatte befestigt. Er wird dann durch Drehen des Handrades gezündet.

Quecksilberlampe Franz Fischer'scher Bauart.

Sehr geeignet für Laboratoriumsversuche ist die von Franz Fischer[1]) angegebene Lampenkonstruktion, wie sie durch die Abbildungen 37 und 38

[1]) Franz Fischer, B. *38*, 2630 (1905).

veranschaulicht wird. Abbildung 39 zeigt den für die Behandlung von Gasen dienenden Glaskühler.

Die Lampe besteht aus dem äußeren Glaskörper A und dem inneren Gefäß B aus Quarzglas, welches doppelwandig und evakuiert ist. Mittels des Schiffes E ist der Quarzzylinder mit Siegellackdichtung in das Glasgefäß eingesetzt. Bei D und D_1 sind Platindrähte eingeschmolzen, an welchem die Anode K, ein den Quarzzylinder umschließender Eisenring hängt. F stellt die Verbindung mit der Luftpumpe her, G ist ein Hahn mit schiefer Bohrung, H ein Schliff zum Ansetzen. Unten in der Lampe befindet sich Quecksilber als Kathode.

Die Lampe wird mittels eines Gummiringes R (siehe Abb. 38) in den Hals einer umgekehrt aufgestellten Glasflasche, deren Boden abgesprengt ist, eingesetzt. Unterhalb des Gummirings umschließt die Lampe ein Stanniolring S mit umgelegtem Kupfer-

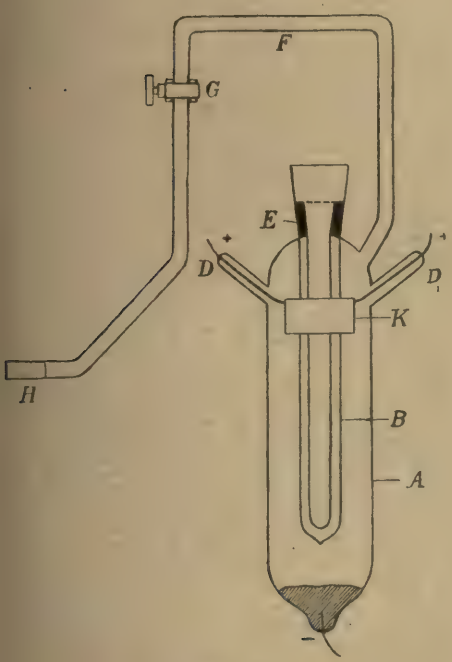


Abb. 37.

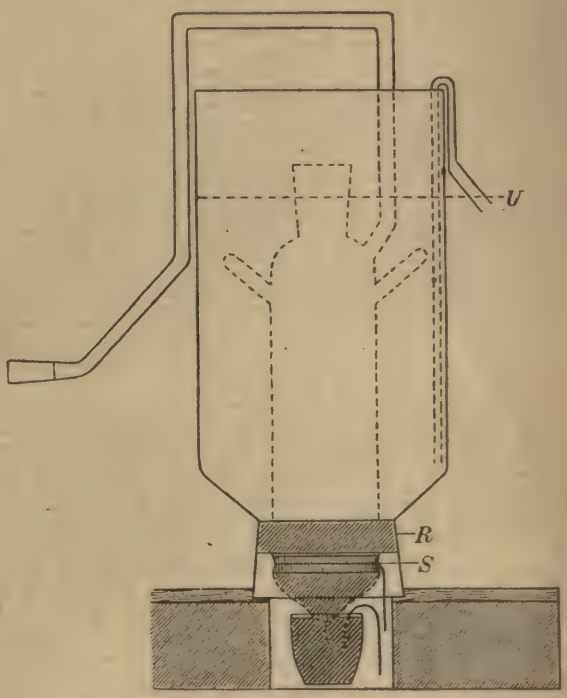


Abb. 38.

Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz nach F. Fischer nebst Art ihrer Aufstellung.

draht, um die Zündung durch ein Induktorium zu ermöglichen. Das untere Ende der Lampe taucht in einen Quecksilbernapf ein, der sowohl die Stromzuführung bewerkstelligen als auch zur Abdichtung der Einschmelzstelle beitragen soll. Die Glasflasche wird bei U mit Wasser beschickt. Durch ein in der Höhe von U angebrachtes Überlaufloch fließt das Kühlwasser wieder ab. Der Zweck der Kühlung ist, die Temperatur im Lampeninneren herabzudrücken und damit eine geringere Dichte des Quecksilberdampfes zu erzielen, bei welcher die Bildung ultravioletten Lichts begünstigt wird. Dementsprechend brennt diese Lampe mit blauviolettem Licht.

Die Anode wird mit dem positiven Pol der Lichtleitung, die Quecksilberkathode bzw. der Quecksilbernapf mit dem negativen verbunden. Außerdem liegt am Quecksilber noch der (überwiegend) negative Pol der Sekundärwicklung eines Induktoriums, dessen positiver Pol mit dem Stanniolring in Verbindung steht. Sobald das Induktorium in Tätigkeit gesetzt wird, geht auch der Gleichstrom der Lichtleitung durch die Lampe. Die Stromstärke beträgt im allgemeinen 5 Ampère, die Lampenspannung

rund 20 Volt. Der Rest der Spannung der Lichtleitung wird in einem vorgeschalteten Widerstand vernichtet.

Trotzdem das Quarzgefäß doppelwandig und zwischen den Wänden sorgfältig evakuiert ist, erwärmt sich die innere Wand infolge der Wärmestrahlung sehr bald. Um dem entgegenzuwirken, kann man einen Glaskühler mittels Stopfens in den Quarzzylinder einsetzen (Abb. 39). Der Abstand zwischen Quarz- und Glaswand beträgt 1 mm. (In der Zeichnung zur Erhöhung der Übersichtlichkeit übertrieben.) Die Verwendung des Glaskühlers beschränkt sich also im wesentlichen auf Versuche mit Gasen (oder Flüssigkeiten geringen Volums).

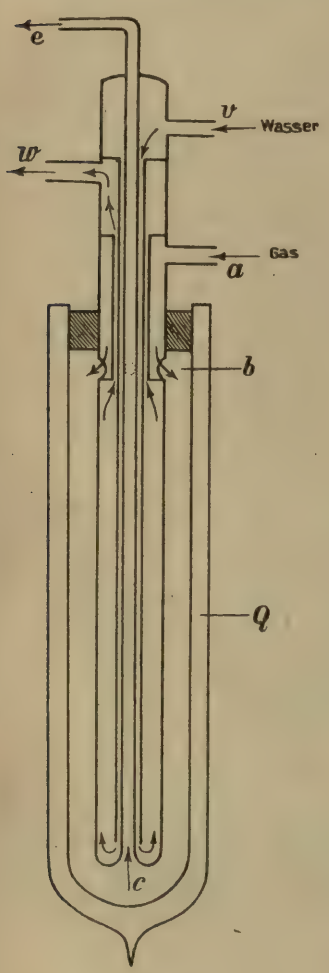


Abb. 39.
Glaskühler zur Franz Fischerschen Quecksilberbogenlampe.

Q ist das Quarzgefäß. Das zu bestrahlende Gas tritt bei a in den Glaskühler ein und bei b wieder aus, schiebt sich dann zwischen der Außenwand des Glaskühlers und der Innenwand des Quarzgefäßes herab, strömt bei c wieder in den Kühler und verläßt ihn durch das mittlere Rohr bei e. Das Kühlwasser des Glaskühlers tritt bei v ein, fließt außen am innersten Rohr entlang abwärts, kehrt unten um und strömt schließlich bei w wieder aus.

Sollen Flüssigkeiten in dem inneren aus Quarz bestehenden Gefäß bestrahlt werden, so kann man den Glaskühler durch einen Rückflußkühler oder einen sog. Stangenkühler ersetzen.

Eine ähnliche Lampe benutzt Coehn[1]). Doch ist die Kühlung innerhalb der Quarzdoppelwandung angebracht. Da Leitungswasser ultraviolette Strahlen beträchtlich absorbiert[2]), muß hier gegebenenfalls mit destilliertem Wasser gearbeitet werden. Anderseits kann man durch Zusatz eines passenden Farbstoffs wie Kaliumchromat, Methylviolett monochromatisches Licht, d. h. Licht bestimmter Wellenlänge, erzielen.

Damit die das System treffenden ultravioletten Strahlen nicht von Gasen usw. absorbiert werden, sondern nur durch Vacua oder Quarz gehen, bauen auch Chapman, Chadwick und Ramsbottom das die Reaktionsmasse enthaltende Quarzrohr in das Innere einer Quecksilberlampe ein[3]).

Goerz-U.-V.-Lampe nach Gehlhoff (Halbwattlampe).

In der von Gehlhoff erdachten Goerz-U.-V.-Lampe ist eine Lichtquelle gegeben, die bis in das Gebiet 220 $\mu\mu$ Wellenlänge ein kontinuierliches Spektrum liefert, während die Quarz-Quecksilberlampe ein Linienspektrum liefert. Die Lampe besteht aus

---

[1]) A. Coehn und H. Becker, C. *1907*, II, 879; siehe auch B. *42*, 3183 (1909); C. *1909*, II, 1303. [2]) F. B. Pidduck, Phil. M. [6], *17*, 710; C. *1909*, II, 98.
[3]) Chapmann, Chadwick und Ramsbottom, Soc. *91*, 942; C. *1907*, II, 505.

einer Glaskugel von 12 cm Durchmesser mit einem seitlichen, etwa 20 cm langen Ansatzrohr von 25 mm Durchmesser mit aufgekitteter Quarzplatte von 40 mm Durchmesser und trägt Normaledisonsockel. Der Glühkörper wird dargestellt durch eine Wolframdrahtspirale von 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser. An Stelle der Quarzplatte können die Lampen auch eine Quarzlinse von bestimmter Brennweite tragen. Die normale Spannung beträgt 6 Volt bei 13 Amp. Stromstärke. Es wird jedoch eine Überlastung von 30% vertragen, wobei sich der Anteil der ultravioletten Strahlen noch wesentlich vergrößert. Bei der normalen Belastung ist die durch das Quarzfenster gestrahlte Energie im Bereich von 300—400 μμ gleich 1,17% der gesamten sichtbaren und gleich 16,9% der photographisch wirksamen Energie. Diese Zahlen steigen bei 30% Überlastung auf 2,02% und 21,6%.

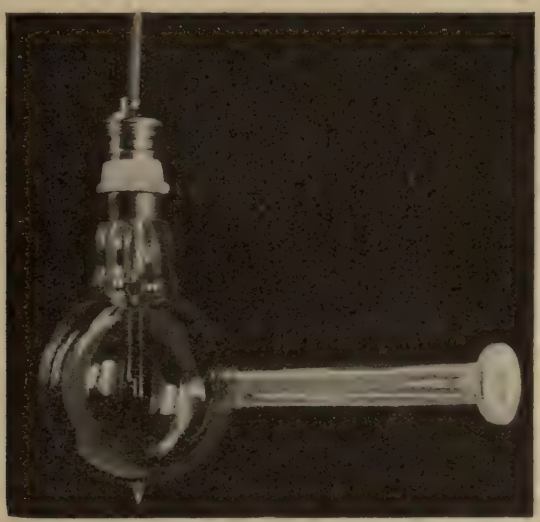


Abb. 40.
Goerz U. V.-Lampe nach Gehlhoff.

Das Verwendungsgebiet der Lampe liegt da, wo man starke ultraviolette Energie zugleich mit natürlichen Lichtstrahlen und Wärmestrahlen vermischt. Gegebenenfalls kann für solche Zwecke der Durchmesser von Tubus und Quarzplatte, damit man größere Nutzwinkel erhält[1]), noch erweitert, vielleicht als Lampenhülle sogar die Form eines einerseits paraboloidischen, mit Spiegelbelag versehenen, anderseits durch Quarzscheibe verschlossenen Cylinders gewählt werden.

Die ebenfalls zur Verwendung kommenden auf S. 930 bereits erwähnten Halbwattlampen gebräuchlicher Bauart sind so bekannt, daß sich eine Besprechung erübrigt. Die Farbenfabriken Leverkusen haben mit ihnen bemerkenswerte Erfolge erzielt.

---

[1]) Die Lampe wird vertrieben von der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Abteilung Scheinwerferbau, Leutzsch bei Leipzig. — G. Gehlhoff, Z. f. Techn. Physik, I, 225 (1920, Heft 10).

13. Maßnahmen zum Schutz des Experimentators.

Nicht nur die Augen, sondern auch die Haut an Kopf und Hand müssen vor kurzwelligen Strahlen geschützt werden. Man setzt die Lampe deshalb in einen Kasten aus dunkelgrünem oder rotem Glase und bedient sich einer Kopfmaske mit dunkelgrünen, das ultraviolette Licht völlig verschluckenden Augengläsern, sowie aus besonderem Gummistoff gefertigter Handschuhe, die selbst für Röntgenstrahlen undurchdringlich sind. Geeignete Schutzmittel sind im Handel.

Sehr störend, nicht selten Kopfschmerz erregend, wirkt auf die Dauer das von den Quecksilberlampen ziemlich reichlich erzeugte Ozon. Am besten stellt man den Arbeitstisch unter einen gut wirkenden Abzug. Mindestens muß für einen größeren, ausgiebig ventilierten Raum gesorgt werden.

B. Spezieller Teil.

Die nunmehr zu besprechenden Lichtreaktionen sind in drei große Gruppen, Photolysen, Photosynthesen und Photomerisationen, eingeordnet worden, an die sich dann in drei weiteren Gruppen — Phototropie, Photochromie und Photoosmotische Vorgänge — die mehr physiko-chemischen Erscheinungen anreihen, diese der eigentlichen Aufgabe der Darstellung gemäß um so kürzer gehalten, je mehr der chemische Charakter in den Hintergrund tritt. Im Schlußabschnitt (VII) sind die ultramikroskopischen Lichtreaktionen erwähnt. Der „Photolyse" ist, um diese Gliederung durchführen zu können, ein erweiterter Begriff gegeben, wie eingangs des betreffenden Abschnitts begründet.

Einzelne lichtchemische Vorgänge lassen sich streng genommen ebensowohl der einen wie der anderen der zuerst genannten drei Hauptgruppen zuzählen. Eine Depolymerisation z. B. kann als Photolyse erweiterten Begriffs wie als Photomerisation, eine Polymerisation als Photomerisation wie als Photosynthese, die Umsetzung von Alkohol und Chinon zu Aldehyd und Hydrochinon als Dehydrierung des Alkohols, mithin Photolyse, wie als Hydrierung des Chinons, d. h. als Photosynthese betrachtet werden. Darüber hinaus stellen sich viele Lichtreaktionen als „Mischlinge" dar, nicht nur in dem für sie alle geltenden, dem Begriff „Reaktion" als „aktio und reaktio" entsprechenden Sinne, sondern auch als nebeneinanderlaufende artverschiedene Umsetzungen verschiedener Gruppen derselben Molekel. Um möglichste Übersicht zu gewinnen, sind zunächst alle irgendwie eine Photomerisation vorstellenden Vorgänge der also benannten Hauptgruppe eingereiht worden, das heißt Polymerisation und Depolymerisation nicht als Photosynthese bzw. Photolyse, sondern unter Voranstellung des Isomeriecharakters. Setzen sich zwei Stoffe so miteinander um, daß der eine photolytisch, der andere photosynthetisch verändert wird, so wird derselbe Vorgang im Kapitel „Photolyse" nach jener, unter „Photosynthesen" nach dieser Richtung behandelt, das Verhalten des ganzen Systems somit erst aus beiden Darstellungen ersichtlich. Ähnlich ist die Behandlung des Stoffes durchweg, im übrigen mehr einem Übergehen als einer Wiederholung unter anderem Gesichtspunkt ausgewichen worden.

I. Photolysen.

(Lichtchemische Spaltungen und Zersetzungen.)

Als „Photolyse" wird gelegentlich die photochemische Hydrolyse bezeichnet, jedoch nicht ganz glücklich, weil das Wesentliche dieses Vorganges auf der Mitwirkung des Wassers beruht, was in der Benennung zum Ausdruck kommen sollte. Es ist deshalb im folgenden der Ausdruck „Photolyse" für den allgemeineren Begriff der lichtchemischen Spaltungen und Zersetzungen adoptiert und die photochemische Hydrolyse als „Photohydrolyse" davon unterschieden worden. Die Photolyse wird damit als Gegenstück der Photosynthese aufgefaßt und mit ihrem Begriff die Entstehung eines atomärmeren aus einem atomreicheren Stoff verbunden.

Die einfachsten der in diesem Sinne photolytischen Vorgänge fallen naturgemäß in das Gebiet der unorganischen Chemie, seien aber gleichwohl hier besprochen, soweit ihre Kenntnis für die Beurteilung des lichtchemischen Verhaltens organischer Verbindungen von besonderer Bedeutung ist. Vorausgeschickt sei einiges über die durch Licht bewirkte Ionisation, die in gewissem Sinne der Photolyse nahekommt.

Die Unterteilung der vorliegenden Hauptgruppe in „Ionisationen", „Desoxydationen", „Dehydrierungen", „Hydrolysen" und „andere Spaltungen" ist insofern willkürlich, als z. B. die Spaltung von Chlorwasserstoff in Chlor und Wasserstoff sich ebensowohl als Dehydrierung wie als „Dechlorierung", die des Wassers in H und O als Dehydrierung wie als Desoxydation betrachten läßt. Diese Willkür wurde in Kauf genommen zugunsten der Möglichkeit einer vielleicht übersichtlicheren Anordnung des Stoffes. Da, wo diese Art der Einteilung ein Eingehen auf den etwa gesuchten Gegenstand verbietet, ist durch Verweisung auf die ihn betreffende Stelle des Abschnittes für seine Auffindbarkeit Sorge getragen.

1. Ionisation von Gasen und Lösungen.

Es kann natürlich für den Eintritt lichtchemischer Umsetzungen nicht belanglos sein, ob irgendwelche Bestandteile des bestrahlten Systems in ihre Ionen gespalten werden oder nicht. Aus diesem Grunde rechtfertigt sich ein Eingehen auf die genannte Erscheinung.

Die Ionisation läßt sich an der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom erkennen und verfolgen[1]). Bestrahlung von Luft mit kurzwelligem Licht ergab eine Vermehrung des durchgehenden Stromes auf das 8fache, von Kohlenoxyd auf das 16fache und von Ammoniakgas auf das 150fache[2]).

Volmer fand, daß sich die Leitfähigkeit einer Lösung von Anthracen in Hexan bei weitgehender Reinheit des Hexans durch Belichtung auf das 1—2000fache der Dunkelleitfähigkeit bringen läßt[3]), somit eine lichtelektrische Ionisierung eintritt.

---

[1]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. [4], *1*, 486; *3*, 298 (1900).

[2]) J. J. Thomsen, Proc. Cambr. Philos. Soc. *14*, 417; C. *1908*, II, 1444. — Staubteilchen in der Luft zeigen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht den photoelektrischen Effekt: siehe E. Bloch, C. r. *146*, 892; C. *1908*, I, 2075.

[3]) M. Volmer, Z. w. P. *16*, 186; C. *1917*, I, 617.

Nach Stark[1]) ist eine notwendige Voraussetzung der Ionisation die Lichtabsorption. Dank dem Gehalt an ultravioletten Strahlen zeigt auch das Sonnenlicht eine ionisierende Kraft[2]).

2. Desoxydationen.

a) Photodesoxydationen unorganischer Verbindungen.

Bei ihrer großen Bedeutung für die organische Lichtchemie müssen auch hier die einfachsten unorganischen Stoffe betrachtet werden.

Wenn man will, kann man den Zerfall von Ozon in Sauerstoff als einen Desoxydationsvorgang ansehen. Intensive Belichtung mit Strahlen des sichtbaren Spektrums, 400—800 $\mu\mu$ — die wirksamen Teile liegen zwischen 760 und 670 sowie zwischen 615 und 510 $\mu\mu$ — zersetzt ihn bei Zimmertemperatur in Sauerstoff[3]):

$$2\,O_3 \;=\; 3\,O_2.$$

Bei Gegenwart von CO ist Ozon gegen ultraviolettes Licht ziemlich beständig[4]). Ein Gemisch von Ozon und Wasserstoff bleibt nach Weigert im Dunkeln unverändert und zeigt bei Ultraviolettbelichtung die beiden Vorgänge[5]):

$$2\,O_3 \;=\; 3\,O_2 \text{ und } H_2 + O_3 \;=\; H_2O + O_2$$

(auch ultraviolettbelichteter Sauerstoff zeigt anscheinend zwei verschiedene photochemische Reaktionen[6])).

Als einfachste sauerstoffhaltige Verbindung unterliegt das Wasser der Photodesoxydation. Sein Dampf wird nach Berthelot und Gaudechon[7]) durch ultraviolette Strahlen nach der Gleichung

$$H_2O \;=\; H_2 + O$$

zerlegt, umgekehrt freilich auch Sauerstoff mit Wasserstoff bei längerer Bestrahlung (13½ Stunden) zu Wasser vereinigt[8]). Nach Kernbaum[9]) zerlegen die ultravioletten Strahlen ebenso wie die β-Strahlen des Radiums nach der Gleichung

$$2\,H_2O \;=\; H_2O_2 + H_2.$$

Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd erklärt nach ihm die sterilisierende Wirkung des Lichts auf Wasser, Milch usw., obwohl außerdem die unmittelbar keimtötende Kraft kurzwelligen Lichtes unbestreitbar nachgewiesen worden ist (vgl. S. 926). Durch 5tägige Besonnung von 50 ccm destillierten Wassers in einem Quarzgefäß erhielt Kernbaum außer Hydroperoxyd ca. 60 ccm reinen Wasserstoff. Im Einklang damit soll das Auftreten von H_2O_2 im Regenwasser und Schnee und das Auftreten von Wasserstoff in

[1]) J. Stark, Ph. Z. *10*, 614; C. *1909*, II, 1110.
[2]) Vgl. H. Dember, Ph. Z. *13*, 207; C. *1912*, I, 1081.
[3]) Griffith und Strutt, C. *1922*, I, 1164.
[4]) Chapmann, Chadwick und Ramsbottom, Soc. *91*, 942; C. *1907*, II, 505. [5]) F. Weigert und Böhm, Z. ph. C. *90*, 189 (1915).
[6]) F. Weigert, Z. ph. C. *80*, 78 (1912).
[7]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1690; C. *1910*, II, 558.
[8]) D. Berthelot und H. Gaudechon, l. c. u. C. r. *151*, 395; C. *1910*, I, 1038.
[9]) M. Kernbaum, Anz. Akad. Wiss. Krakau *1911*, 583; C. *1912*, I, 1966. — Vgl. C. r. *152*, 1668; C. 1911, II, 345.

den oberen Luftregionen stehen. H. Thiele[1]) beobachtete die Bildung kleiner Mengen H_2O_2 bei der Belichtung von Wasser, anderseits aber auch die rasche photochemische Zersetzung von Hydroperoxyd, womit sich dann der Verlauf der Zersetzung wieder dem Schema von Berthelot und Gaudechon nähert. Nach Kailan[2]) ist die Zerfallsgeschwindigkeit von Hydroperoxyd im Quarzglasultraviolett unter bestimmten Bedingungen mehrere hundertmal größer, als in Radiumstrahlen. Weiteres über die Zersetzung von H_2O_2 durch ultraviolettes Licht siehe in der Literatur[3]). Ferrocyankalium, auch seinerseits nicht lichtbeständig (s. unten), beschleunigt den Zerfall von Hydroperoxyd im Licht erheblich[4]), und ein Gemisch von Ferro- und Ferri-cyankalium zersetzt auch nach Fortnahme der Lichtquelle quantitativ[5]) (siehe S. 920).

Kohlendioxyd läßt sich im kurzwelligen Licht einer Quecksilber-Quarzlampe desoxydieren und in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzen[6]) nach dem Schema:

$$CO_2 = CO + O.$$

Die Zersetzung soll jedoch nur bei ganz trockenem Dioxyd eintreten[7]). Nach Berthelot und Gaudechon[8]) veranlaßt ultraviolettes Licht in der Hauptsache die umgekehrte Reaktion, $CO + O = CO_2$ und die Zersetzung von CO_2 nur zu einem geringen Teil und nach H. Thiele[9]) beschleunigt das Belichten eines feuchten Gemenges von $CO + O$ die Bildung von CO_2 ebenfalls, während Coehn und Tramm[10]) nachweisen, daß ein völlig trockenes Gemisch von CO und O_2, das sich am Funken nicht mehr vereinigt, im ultravioletten Licht mit der gleichen Geschwindigkeit wie feuchtes reagiert.

Bei der Einwirkung des Lichts auf feuchte Kohlensäure, also Kohlendioxyd und Wasserdampf, bildet sich Formaldehyd[11]). Einwirkung von Licht auf naszierenden Wasserstoff und Kohlensäure führt bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd durch Kondensation entstandenen Formaldehyds zu Zuckern, die keine Pentosen, durch Hefe nicht vergärbar sind[12]) und zwei Gruppen krystallisierende Osazone liefern. Bei Abwesenheit der ultravioletten Strahlen erfolgt durch naszenten Wasserstoff

---

[1]) H. Thiele, B. *40*, 4914 (1907); C. *1908*, I, 508.

[2]) A. Kailan, C. *1922*, I, 617; vgl. auch C. *1921*, I, 13; *1922*, I, 1267.

[3]) Z. B. G. Kornfeld, Z. w. P. *21*, 66 (1921); C. *1922*, I, 114. — Freer und Gibbs, C. *1912*, II, 2044; *1913*, I, 769.

[4]) Kistiakowsky, C. *1901*, I, 12; Chr. Winther, C. *1920*, I, 723.

[5]) Kistiakowsky, Z. ph. C. *35*, 431 (1900). — Über den Zerfall von Ferro- und Ferricyankalilösungen im Licht ohne H_2O_2 siehe Matuschek, Ch. Z. *25*, 565 (1901), Eders Jahrb. f. Phot. 469 (1902). Weitere Literaturangaben: Plotnikow, Lehrb. d. Photoch. S. 323.

[6]) H. Herschfinkel, Le Radium, *6*, 228; C. *1909*, II, 1522.

[7]) D. L. Chapman, S. Chadwick und L. Ramsbottom, Soc. *91*, 942; C. *1907*, II, 503.

[8]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1690; C. *1910*, II, 558.

[9]) H. Thiele, B. *40*, 4914 (1907); C. *1908*, I, 508.

[10]) Coehn und Tramm, B. *54*, 1148 (1921); C. *1921*, III, 527.

[11]) W. Loeb, Z. El. *11*, 745 (1905); C. *1905*, II, 1609; Landw. Jahrbb. *35*, 541 (1906); C. *1906*, II, 692.

[12]) J. Stoklasa und W. Zdobnicky, Ch. Z. *34*, 945, 1391 (1910); C. *1910*, II, 1454; *1911*, I, 720. — M. *32*, 53 (1911); Bi. Z. 30, 433.

wohl die Reduktion von Kaliumbicarbonat[1]), besonders des in Entstehung begriffenen, zu Formiat, nicht aber zu Formaldehyd. Die lichtchemische Bildung des letzteren aus CO_2 und Wasserstoff in sehr geringer Menge ist zuerst von D. Berthelot und H. Gaudechon[2]) nachgewiesen worden. In der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle entsteht nach Stoklasa Formaldehyd unter dem Einflusse des Lichts nicht nur durch Reduktion des Kohlendioxyds mittels Wasserstoffs, sondern auch aus Kohlendioxyd und Wasser. Beide Prozesse verlaufen nebeneinander. Der Formaldehyd ist in der chlorophyllhaltigen Zelle nach Stoklasa nicht nur vorhanden, sondern er wird auch von ihr assimiliert[3]). Siehe jedoch Willstätter und Stoll[4]).

Schwefeldioxyd zerfällt nach einer von Morren[5]) gemachten, von Coehn und Becker[6]) bestätigten Beobachtung im Sonnenlicht in Schwefel und Schwefeltrioxyd, ebenso bei Quarzquecksilberbelichtung[7]). Trocknen des Gases mit P_2O_5 verhindert die Reaktion, Trocknen mit SO_4H_2 befördert sie. Die Zersetzung wässerigen Schwefeldioxyds durch Sonnenlicht in Schwefel und Schwefelsäure ist übrigens schon von Loew[8]) beobachtet worden. Nach Berthelot und Gaudechon[9]) zersetzt sich das Dioxyd im Licht zunächst in Schwefel und Sauerstoff, der unzersetztes Dioxyd zu Trioxyd oxydiert:

$$SO_2 = S + O_2;\ O + SO_2 = SO_3.$$

Auch der lichtchemische Zerfall von Schwefeltrioxyd übrigens ist beobachtet[10]). Während das Licht bei der Bildung des SO_3 nur als Katalysator wirkt, leistet es beim Zerfall des Trioxyds (des im Dunkeln stabilen Systems) Arbeit. Dementsprechend wird das Gleichgewicht beider Reaktionen durch die Lichtstärke beeinflußt. Das Wellengebiet für Bildung und Zerfall liegt bei kürzeren Strahlen als den vom Uviolglas durchgelassenen. Man erzielt daher besseren Erfolg mit Quarzquecksilberlampen, die die helle Hg-Linie 254 im Gegensatz zum Uviolglas noch durchlassen. Nach Obigem stellt sich also bei Belichtung des Systems $SO_2 + O$ ein neues — lichtchemisches — Gleichgewicht ein[11]).

Stickoxydul, N_2O, zerfällt im Lichte in Stickstoff und Sauerstoff, der unzersetztes Oxydul zu höheren Stickoxyden oxydiert[12]):

$$N_2O \rightarrow N_2 + O;\ N_2O + 3\,O = 2\,NO_2.$$

Die höheren Stickoxyde unterliegen ihrerseits wieder einem partiellen lichtchemischen Zerfall[13]).

---

[1]) Kolbe und Schmitt, A. *119*, 25 (1861). — Maly, A. *135*, 118 (1865). — A. Lieben, M. *16*, 211 (1895); *18*, 582 (1897); C. *1895*, II, 12; *1898*, I, 177.

[2]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910); Ch. Z. *34*, 949 (1910).

[3]) Stoklasa und Zdobnicky, Ch. Z. *34*, 1391 (1910). — S. a. M. Jacoby, Bi. Z. *101*, I, 1919, *128*, 119 (1922) und Th. Sabalitschka, Vortrag a. d. 87. Vers. D. Naturf. u. Ärzte 1922. Ref. Z. ang. *35*, 509 (1922).

[4]) Willstätter und Stoll, Unters. ü. d. Ass. d. Kohlensäure S. 375 (1918).

[5]) Morren, A. ch. [4], *21*, 323; C. *1871*, 562.

[6]) A. Coehn und H. Becker, Z. El. *13*, 545; C. *1907*, II, 878.

[7]) Coehn und Becker, l. c. [8]) O. Loew, C. *1870*, 370.

[9]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1517; C. *1910*, II, 365.

[10]) A. Coehn und H. Becker, l. c.

[11]) Coehn und Wassiljewa, B. *42*, 3183; C. *1909*, II, 1303.

[12]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1517; C. *1910*, II, 365.

[13]) Vgl. A. Coehn, Jb. Rad. *7*, 577; C. *1911*, II, 7.

Die Salpetersäure wird in Dampf-, nicht aber in flüssiger Form nach der Gleichung

$$4\,NO_3H = 2\,H_2O + 2\,N_2O_4 + O_2$$

zersetzt[1]).

Nitrate von K, Na, Li, Mg, Sr, Ca, Ba bilden bei der Bestrahlung proportional ihrer Dauer Nitrite unter Entwicklung von Sauerstoff[2]). Nach Baudisch spalten auch Nitrite im Licht Sauerstoff ab[3]). Dagegen wird nach Warburg Nitrit in saurer Lösung vom Licht nicht zerstört[4]). Über die Zersetzung von wässerigem Ammoniumnitrit durch Tropenlicht siehe Literatur[5]).

Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten und Nitriten[6]). Eine farblose wässerige Lösung von Kalinitrat und Jodkaliumstärke wird in einer offenen Krystallisierschale durch die Einwirkung einer Quecksilberlampe in 5—10 Sekunden tiefblau gefärbt (Bildung von Jodstärke). Ist die Schale mit einer durchsichtigen Quarzplatte bedeckt, so erfolgt die Blaufärbung erst in 25 Sekunden. Bei Anwendung einer durchsichtigen Glimmerplatte tritt die Blaufärbung nach 1—5 Minuten, bei der einer dünnen Glasplatte nach 20 Minuten ein.

Die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitriten läßt sich mittels Aloin nachweisen. Eine wässerige Lösung von Kalinitrit und Aloin färbt sich, im Quarzröhrchen an der Quecksilberlampe belichtet, in 5 Minuten rot. Eine wässerige Aloinlösung bleibt im zerstreuten Tageslicht im Verlaufe ½ Stunde unverändert, während eine kalinitrithaltige, in einer flachen Schale dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, sich deutlich rot färbt.

Rauchloses Pulver wird durch ultraviolettes Licht rasch in der Weise zersetzt, wie es langsam unter der Wirkung von Luft, Feuchtigkeit und Wärme geschieht[7]).

Eine gegen Methylorange sauer reagierende Mischung von Kohlensäure in Wasser mit Formaldehyd und Kaliumnitrat einen Monat dem Sonnenlichte ausgesetzt, gab deutliche Mengen von Blausäure[8]).

Die lichtchemische Reduktion der Nitrate steht augenscheinlich in wichtigem Zusammenhange mit der Nitratassimilation der Pflanzen, die nach Schimpers[9]) Anschauung ein lichtchemischer an die Mitwirkung des Eisens gebundener[10]) Prozeß ist[11]).

---

[1]) Reynolds und Taylor, bzw. Veley und Manley, C. *1912*, I, 978.

[2]) E. Warburg, S. Pr. *1918*, 1228; C. *1919*, I, 415. — Siehe auch H. Thiele, B. *40*, 4914; C. *1908*, I, 508.

[3]) O. Baudisch und E. Mayer, B. *45*, 1771 (1912); C. *1912*, II, 844. — Siehe auch B. *49*, 1159 (1914); *54*, 413 (1921); C. *1916*, II, 184, *1921*, I, 781, 782; *1922*, I, 115.

[4]) E. Warburg, l. c. [5]) Dhar, C. *1922*, I, 114.

[6]) O. Baudisch und E. Mayer, l. c.

[7]) D. Berthelot und H. Gaudechon, l. c.

[8]) P. Menaul, J. Bi. *46*, 297; C. *1921*, III, 779.

[9]) A. F. W. Schimper, Bot. Ztg. *46*, Flora *73* (1890).

[10]) Schimper, l. c., wies nach, daß chlorotische Blätter auch im Licht Nitrate nicht zu assimilieren vermögen.

[11]) Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation vgl. Arbeiten von O. Baudisch: I. B. *44*, 1009 (1911); C. *1911*, I, 1754. — II. Ber. d. Sitz. d. Schw. Naturf.-Ges. *1911*. — III. Zentralbl. f. Bakt. u. Paras.-Kunde II. Abt. *32*, 521 (1912); C. *1912*, II, 843. — IV. (mit E. Mayer) B. *45*, 1771, 2879, 3231 (1912); C. *1912*, II, 844. — V. B. 46, 115, 1744 (1913). — VI. (mit E. Mayer) H. *89*, 175 (1914). — VII. Z. ang. *26*, 612 (1913). — VIII. B. *49*, 1148 (1916); C. *1916*, II, 183. — IX. B. *49*, 1159 (1916); C. *1916*, II, 183. — X. (mit G. Klinger) B. *49*, 1167 (1916); C. *1916*, II, 184. — XI. B. *49*, 1176 (1916); C. *1916*, II, 184. — XII. B. *50*, 652 (1917). —

Einer weiteren Gruppe von lichtchemischen Desoxydationen begegnen wir bei den Alkalihalogenaten und zum Teil auch den Perhalogenaten. Alkalihalogenatlösungen in Quarzgefäßen werden durch Ultraviolettbestrahlung weitgehend in Halogenid und Sauerstoff gespalten, Perchloratlösungen wenig. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei gelösten Bromaten weit größer als bei den Jodaten, am kleinsten bei den Chloraten. In festem Zustande dagegen werden die Chlorate am schnellsten, schwächer als diese die Perchlorate und Bromate und unmerklich die Jodate zerlegt[1]). Kräftige Ultraviolettbestrahlung zersetzt indessen auch festes Kaliumbromat[2]) namentlich bei Gegenwart von Zucker[3]) in Bromkalium und Sauerstoff. Chlorsäurelösung wird durch Tageslicht nicht bemerkbar verändert. Wenigstens lassen sich chlorige Säure und Hydroperoxyd nicht nachweisen[4]).

Chlordioxyd zersetzt sich am Licht in Chlor und Sauerstoff. In wässeriger Lösung treten kompliziertere Vorgänge ein[5]). Dichloroxyd, Cl_2O, zerfällt in seine Bestandteile[6]).

Auch die unterchlorige Säure und ihre Salzlösungen (K, Na, Ca) werden vom Licht in Chloride und Sauerstoff gespalten. Natriumhypochlorit, bekanntlich bereits im Dunkeln langsam zerfallend, wird durch Licht, namentlich kurzwelliges, beschleunigt in unimolekularer Reaktion in NaCl und O zersetzt. Alkalische Lösungen sind haltbarer als neutrale[7]).

Kalium-chromat und -permanganat sind für sich im Quecksilberlicht sehr beständig[8]). Dagegen wird wässeriges Kaliumpersulfat schon durch die Tropensonne zersetzt[9]), die Reduktion von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure in Gegenwart ultravioletter Strahlen beträchtlich beschleunigt[10]). Verwickelter ist das Verhalten von Ferrocyankalium. Siehe hierüber Literatur[11]).

XIII. B. *51*, 793 (1918); C. *1918*, II, 378. — XIV. B. *52*, 35 (1919); C. *1919*, I, 554. — XV. B. *52*, 40 (1919); C. *1919*, I, 555. — Mitteilungen I—VII sind in Heft 9 und 10 der Zeitschrift „Die Naturwissenschaft" 1914 (Berlin, J. Springer) zusammengefaßt. — Vgl. a. Baudisch, J. Bi. *48*, 489 (1921); C. *1922*, I, 115 (hier ist eine Übersicht gegeben über 1. die Reduktion der Alkalinitrate durch Licht und Eisensalze, 2. Reduktion der Alkalinitrite durch Licht und Eisensalze, 3. Synthesen organischer N-Verbindungen aus anorganischen) und Benrath, J. pr. *84*, 324; C. *1911*, II, 1043.

[1]) W. Oertel, Bi. Z. *60*, 480; C. *1914*, I, 1547.

[2]) W. Oertel, l. c.

[3]) Roß, Am. Soc. *28*, 786 (1906). [4]) Oertel, l. c.

[5]) Millon, Gm. I, 2, S. 363 (1877); A. *46*, 281 (1843); A. ch. *7*, 298 (1843). — Siehe auch Poppel, A. *227*, 161 (1884); *231*, 137 (1881). — Bray, J. of. Ph. Ch. *7*, 112 (1903); Z. ph. C. *54*, 463, 560, 731 (1906); Z. a. Ch. *48*, 217 (1906) (cit. n. Plotnikows Lehrb. d. Phot., S. 380).

[6]) Balard, A. ch. *57*, 225 (1834). — Ann. pharm. *14*, 167, 298 (1835); Gm. I, 2, S. 355 (1872).

[7]) Mc. Lewis, Cudmore und Mc. Cullagh, Soc. *101*, 2371 (1912). — Spencer, Soc. *105*, 2565 (1914).

[8]) J. H. Mathews und Dewey, J. of. Ph. Ch. *17*, 211; C. *1913*, I, 1908.

[9]) Dhar, C. *1922*, I, 114.

[10]) J. Pougnet, C. *1911*, I, 458.

[11]) Haber und G. W. A. Foster, Ch. Z. *29*, 652 (1902); Haber, Z. El. *10*, 847 (1905). — O. Baudisch, B. *54*, 413 (1921). — O. Baudisch und L. W. Baß, B. *55*, 2698 (1922).

b) Photodesoxydationen organischer Verbindungen

treten an sich in der Lichtchemie stark zurück. Man hat mit ihnen fast nur da zu rechnen, wo neben der sauerstoffhaltigen Substanz die photoxydable, neben der Desoxydation die Oxydation auftritt. Kohlenwasserstoffe kommen als sauerstofffrei überhaupt nicht, Alkohole nur für den Übergang in Kohlenwasserstoffe oder allenfalls in Äther in Betracht, womit sich die Desoxydation in der für sich zu besprechenden Form der Dehydratation (s. S. 1002) vollzieht. Aber auch dieser Vorgang tritt im Lichte zurück zugunsten eines gegenteiligen, der als Dehydrierung, Wasserstoffentziehung, somit Oxydation (zum Aldehyd) zu gelten hat. Ähnlich liegt die Sache bei den Aldehyden, die Sauerstoff kaum anders als zugleich mit Kohlenstoff, d. h. als Carbonyl abgeben, meistens aber eine Hydrierung unter Festhaltung ihres O-Atoms jeder anderen Reduktionsform vorziehen und so in glykol- und benzoinartige, weniger in alkoholische Substanzen übergehen, weiter bei den Ketonen und Chinonen. Allgemein zählen auch die Säuren mit unter die häufigsten Endprodukte lichtchemischer Umsetzungen, und wenn sie sich doch weiter verändern, so geschieht es nicht unter Desoxydation, sondern unter Photolyse u. dgl. Nitroverbindungen, Alkylnitrite und -nitrate sind fast die einzigen Klassen, die wirkliche Photodesoxydation zeigen. So geben Methyl- und Äthyl-nitrit nach Baudisch[1]) im Licht Sauerstoff ab, und ähnlich verhält sich Amylnitrit[2]), das sich übrigens langsamer schon im Dunkeln zersetzt. Letzteres bildet dabei in reichlicher Menge Wasser, dessen Sauerstoff offenbar dem Nitryl entstammt, sowie Ammoniumtetroxalat[3]). Auch Methylnitrat[4]) gibt im Licht Sauerstoff ab, und von Äthylnitrat, dessen Gelbwerden im Licht bereits Senebier[5]) beobachtete, darf wohl das Gleiche vermutet werden. Im übrigen werden wir Desoxydationsvorgänge bei organischen Abkömmlingen besonders da suchen dürfen, wo die oben als lichtempfindlich besprochenen unorganischen Stoffe am Bestande der Molekel beteiligt sind. Wie wir sehen, sind noch nicht viele solcher Zersetzungen bekannt. Sie haben aber im Hinblick auf die Nitratassimilation der Pflanzen eine schon erwähnte besondere Wichtigkeit.

Von aromatischen Verbindungen gab das Nitrobenzol bei sommerlanger Besonnung neben Anilin und wenig tertiärer Base Chinaldin — vielleicht durch Skraupsche Reaktion zwischen Anilin und primär erzeugtem Aldehyd[6]). Später fand sich jedoch, daß ein 12 Monate belichtetes Gemisch von 70 g Anilin und 70 g Paraldehyd mit Picrinsäure ausschließlich Anilinpicrat lieferte und das Chinaldin bei Abwesenheit von Säuren höchstens spurenweise nachzuweisen ist[7]). Bei der Belichtung mit verschiedenen Alkoholen der Fettreihe[8]) gab das Nitrobenzol basische Substanzen in wechselnder Menge, so aus 100 g Nitroverbindung in Holzgeist 0,2, in Weingeist 6,8, in Propylalkohol 8,5 und in Isoamylalkohol 6,6 g. Die Basen waren vorwiegend Anilin, dann p-Amidophenol, Chinaldin, α,β-

[1]) Baudisch, B. *45*, 1771 (1912). [2]) Siehe auch Tyndall, J. *1868*, 108.
[3]) H. Sandquist und E. Mohlin, B. *53*, 171 (1920). Methantetracarbonsäure entsteht nicht. [4]) Baudisch, l. c.
[5]) Senebier, Die chem. Wirk. d. Lichts. Deutsche Ausgabe (1785).
[6]) Ciamician und Silber, R. A. L. [5], *11*, I, 277; C. *1902*, I, 1190.
[7]) Ciamician und Silber, B. *39*, 4343 (1906); C. *1907*, I, 403.
[8]) Ciamician und Silber, B. *38*, 3813 (1905); C. *1905*, II, 1725.

Äthyl-methylchinaldin und α,β-Isobutyl-isopropyl-chinolin. Die Belichtung von Nitrobenzol und Benzaldehyd liefert, wahrscheinlich auf dem Wege[1])

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2$$

Azoxy- und Oxyazo-benzol, Dibenzoylphenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5)O \cdot COC_6H_5$, und Benzanilid.

Die drei Nitrotoluole verhalten sich qualitativ analog wie das Nitrobenzol[2]). Die o-Verbindung verfällt nach Suida wohl einer Umlagerung (siehe S. 1019).

o- und m-Dinitrobenzol, die drei Nitraniline und Nitronaphthalin gaben keine eigentlich basischen Produkte, sondern nur geringe Mengen brauner Substanz[3]).

Der photochemische Übergang alkoholischen und methylalkoholischen o-Nitrobenzaldehyds ist wegen seines vorwiegend als Umlagerung erscheinenden Charakters im Abschnitt „Photomerisationen" besprochen. Hier sei jedoch das dabei beobachtete Auftreten von Nitrobenzoë- und Azobenzoldicarbon-säure und ihren Estern und die Entstehung ganz kleiner Mengen von Anthranilsäureester bereits erwähnt[4]). Letzterer spielt bekanntlich als Geruchsträger verschiedener Blüten- und Pflanzenöle eine bedeutende Rolle.

3. Dehydrierungen.

Die lichtchemische Spaltung des Wasserdampfes in H_2 und O bzw. H_2O_2 und H_2 ist unter „Desoxydationen" behandelt (S. 958).

Chlorwasserstoff soll im Licht, merkbar allerdings nur bei Anwendung ultravioletter Strahlen, in Cl und H zerlegt werden, während das Dunkelgleichgewicht von H und Cl praktisch bei quantitativer Bildung von Chlorwasserstoff liege. Glas wie Uviolglas passierende Strahlen bewirken die Zerlegung jedoch nicht, sondern nur die von Quarz durchgelassenen (siehe auch Photoxydationen S. 977[5])).

Bromwasserstoff wird durch ganz kurzwelliges Ultraviolett in Brom und Wasserstoff zerlegt[6]), deren Vereinigung zu Bromwasserstoff anderseits bei 200° durch Licht erheblich beschleunigt wird[7]).

Bekannt ist die lichtchemische Zersetzung von Jodwasserstoff, der wie auch die organischen Jodverbindungen im Licht, besonders bei Gegenwart von Sauerstoff, Jod abscheidet. Bei dieser Oxydation des Jodwasserstoffes sollen die ultravioletten Strahlen fast gar nicht, die blauen dagegen besonders wirksam und, was besonders zu bemerken und wohl der Nachprüfung wert ist, eine Lichtabsorption hierbei praktisch nicht wahrzunehmen sein[8]).

---

[1]) Ciamician und Silber, l. c. und B. *38*, 1176 (1905).

[2]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277; C. *1902*, I, 1190.

[3]) l. c. [4]) l. c. — Vgl. Bamberger, B. *33*, 1939; C. *1900*, II. 32.

[5]) A. Coehn und A. Wassiljewa, B. *42*, 3183; C. *1909*, II, 1303.

[6]) Coehn und Stuckard, Z. ph. C. *91*, 722 (1916). — D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *156*, 889 (1913).

[7]) Smith und Aten, Z. El. *18*, 513 (1912); *16*, 264 (1910). — Kastle und Beatty, Am. Soc. *20*, 159 (1898).

[8]) Plotnikow, Z. ph. C. *58*, 214; C. *1907*, I, 929. — Vgl. dagegen Chr. Winther, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math.-fys. Medd. II, 2, S. 3—28 (1920).

Interessant und lehrreich ist die Feststellung, daß der Zerfall des Jodwasserstoffes im Lichte (I) uni-, in der Wärme (II) bi-molekular erfolgt[1]):

$$\text{I}\quad HJ = H + J \qquad\qquad \text{II}\quad 2\,HJ = H_2 + J_2$$

Schwefelwasserstoff dehydriert sich in belichteter wässeriger Lösung zu Schwefel, und zwar besonders unter dem Einflusse der roten Strahlen[2]), weshalb seine Lösung besser in blauen, als in rotbraunen Flaschen aufbewahrt wird. Anderseits wird er auch wieder durch die äußersten kurzwelligen Strahlen der Quarzlampe zersetzt[3]). Selenwasserstoff zerfällt in Selen und Wasserstoff[4]).

Ammoniakgas wird durch Strahlen einer Quecksilberlampe von 220 Volt in 2 Stunden fast völlig[5]) bzw. völlig[6]) in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt; Phosphorwasserstoff gibt unter ähnlichen Bedingungen in einigen Minuten gelbe Nebel und Phosphorabscheidung[7]). Arsenwasserstoff zersetzt sich im Sonnenlichte nur äußerst langsam, unter den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe dagegen in 15 Sekunden unter Abscheidung von Arsen, das in 10 Minuten spiegelnden Belag bildet[8]).

Siliciumwasserstoff[9]), der sich eigentlich dem lichtbeständigen Methan sehr ähnlich verhalten sollte[10]), wird durch Quarzquecksilberlicht augenblicklich unter Abscheidung einer Siliciumhaut zersetzt.

Was die

organischen Verbindungen

anbelangt, so ist Methan[11]) gegen ultraviolettes Licht völlig beständig und auch die höheren Kohlenwasserstoffe sind wenig empfindlich.

Die nicht besonders lichtempfindlichen Alkohole erleiden durchweg keine Dehydrierung, sofern sie für sich allein dem Lichte ausgesetzt werden. Eine Dehydrierung müßte zunächst zum entsprechenden Aldehyd, bei sekundären Alkoholen zum Keton führen. Sie tritt recht allgemein in solchen Fällen ein, in welchen ein oxydierendes Agens seine Wirkung entfalten kann. Als solches wirkt zunächst der Sauerstoff bzw. die Luft, dann aber auch Aldehyde, Ketone und Chinone in der Weise, daß sie der Alkoholmolekel zwei Wasserstoffe entziehen, die an die Carbonylgruppe des Oxydationsmittels angelagert werden. Diese Erscheinungen werden im Abschnitt „Photoxydationen" (S. 981ff.) besprochen, wo sie im Zusammenhang mit ähnlichen Vorgängen stehen. Vgl. auch Photodesoxydationen S. 963.

Von den Aldehyden zerfällt der Formaldehyd bei der Ultraviolett-

---

[1]) M. Bodenstein, Z. ph. C. *22*, 23 (1897).
[2]) Chastaing, A. ch. *11*, 145 (1877).
[3]) D. Berthelot und Gaudechon, C. r. *150*, 1517 (1910).
[4]) Smits und Aten, Z. El. *16*, 264 (1910).
[5]) D. Berthelot und Gaudechon, C. r. *156*, 1243; C. *1913*, II, 17. — Siehe auch A. Coehn, Jb. Rad. *7*, 577; C. *1911*, II, 7.
[6]) A. Coehn und Prigent, Z. El. *20*, 275 (1914).
[7]) Berthelot und Gaudechon, l. c.
[8]) Berthelot und Gaudechon, l. c.
[9]) Berthelot und Gaudechon, l. c.
[10]) Vgl. Plotnikow, Lehrb. d. Phot., S. 449.
[11]) Berthelot und Gaudechon, C. r. *156* 1243; C. *1913*, II, 17.

Bestrahlung in Kohlenoxyd und Wasserstoff, die ihrerseits unter der Belichtung auch rückwärts zu (polymerem) Formaldehyd vereinigt werden.

$$CH_2O \rightleftarrows CO + H_2.$$

Sonnenlicht zerlegt reinen oder gelösten Formaldehyd, bringt aber selbst im Laufe eines Jahres keine merkliche Synthese dieser Verbindung zustande.

Über das Verhalten besonnter Formaldehyd-Kalinitrat- bzw. -nitritlösungen siehe S. 961 und vgl. S. 982.

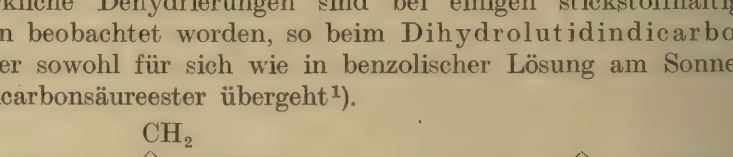
Sonst erleiden die Aldehyde im allgemeinen im Lichte keine Dehydrierung, sondern entweder Carbonylverlust oder, bei Anwesenheit von Sauerstoff und namentlich Sauerstoffüberträgern Photoxydation (S. 985). Mit Alkoholen zusammen belichtet entfalten sie im Gegenteil sehr oft selbst eine dehydrierende Wirkung, wie vorhin bereits erwähnt, und ein Gleiches gilt von den Ketonen, die für sich allein bestrahlt in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden (siehe S. 970 und besonders 974), bei Gegenwart von Wasser jedoch häufig der Photohydrolyse verfallen (siehe S. 969). Säuren schließlich erleiden entweder Photoxydation oder Photohydrolyse, ebenso Säureester.

Doch kann der im Lichte unter der Einwirkung von Brom vor sich gehende Zerfall der Oxalsäure

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + Br_2 = 2\,CO_2 + 2\,HBr$$

als eine Dehydrierung dieser letzteren angesehen werden, ebenso natürlich auch als eine Hydrierung des Broms zu Bromwasserstoff. Citronen- und Weinsäure zeigen diese Reaktion weniger stark.

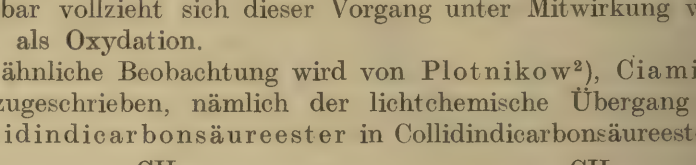
Wirkliche Dehydrierungen sind bei einigen stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet worden, so beim Dihydrolutidindicarbonsäureester, der sowohl für sich wie in benzolischer Lösung am Sonnenlicht in Lutidindicarbonsäureester übergeht[1]).



Dihydrolutidindicarbonsäureester — Lutidindicarbonsäureester

Offenbar vollzieht sich dieser Vorgang unter Mitwirkung von Sauerstoff, d. h. als Oxydation.

Eine ähnliche Beobachtung wird von Plotnikow[2]), Ciamician und Silber[3]) zugeschrieben, nämlich der lichtchemische Übergang von Dihydrocollidindicarbonsäureester in Collidindicarbonsäureester:

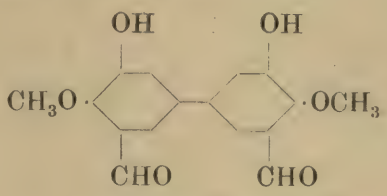


Dihydrocollidindicarbonsäureester — Colldidindicarbonsäureester

[1]) H. Meyer und A. Hofmann, M. *39*, 107; C. *1918*, II, 347.
[2]) J. Plotnikow, Lehrb. d. Phot., S. 563.
[3]) Orig.-Mitt. dem Verfasser nicht auffindbar.

Der Dihydro-ester wird auch beim Belichten mit Benzophenon dehydriert, wobei aus dem Keton Benzpinakon entsteht[1]).

Alkoholisches oder in andern organischen Mitteln gelöstes Vanillin bleibt im roten Licht klar und farblos. Im blauvioletten liefert es unter Gelbfärbung Dehydrovanillin[2])



4. Photohydrolysen.

Der nicht selten in der Literatur für ausschließlich photohydrolytische Vorgänge gebrauchte Ausdruck „Photolyse" erscheint als spezielle Benennung von Umsetzungen, in denen dem Wasser eine wesentliche Rolle zufällt, nicht kennzeichnend genug. Es sind deshalb die an eine Mitwirkung des Wassers gebundenen und seine Bestandteile zur Bildung der Reaktionsstoffe benötigenden Photolysen entsprechend dem eingangs Abschnitt I Gesagten als „Photohydrolysen" abgetrennt, die nicht an Wasser gebundenen Photolysen sonstiger Art (siehe S. 972) für sich behandelt worden.

Da Hydrolysen an die Gegenwart von Wasser gebunden sind (Ausnahme siehe unten bei Alkyloxalsäuren, S. 968), dieses aber auch im Dunkeln, namentlich in der Wärme, seine verseifende Kraft entwickelt, so kann bei den Photohydrolysen dem Licht im wesentlichen nur eine beschleunigende Wirkung zugedacht werden. Damit steht die des öfteren festgestellte veresternde Kraft des Lichtes nicht im Widerspruch. Denn man weiß, z. B. von den Hydrierungen und Dehydrierungen her, daß es die gleichen Katalysatoren sind, die je nach den Umständen, namentlich der Temperatur, den Begleitstoffen usw. bald dem einen, bald dem andern der einem Gleichgewichtsverhältnis zustrebenden beiden Vorgänge Vorschub leisten.

Ist im vorliegenden Falle der Katalysator der Hydrolyse das Licht, so werden dadurch die schon unter gewöhnlichen Verhältnissen einen beträchtlichen Einfluß auf die Verseifung besitzenden Salz- und Mineralstoffe ihrer Bedeutung nicht entkleidet. Im Gegenteil können sie als Überträger der Lichtenergie eine erhebliche Rolle spielen, so z. B. das Eisenchlorid und andere Metallsalze, die, obschon selbst nicht lichtempfindlich, mit einem ebenfalls lichtunempfindlichen organischen Stoff ein ausgesprochen lichtempfindliches System zu erzeugen vermögen. Hierüber ist bereits im allgemeinen Teil unter „Photokatalysatoren und Sensibilisatoren" gesprochen worden (S. 919ff.).

Zunächst seien die halogenhaltigen Verbindungen besprochen, da sie, als esterartige Abkömmlinge der Halogenwasserstoffsäuren, allgemein hydrolysierbar erscheinen. Von diesen sind die Jodverbindungen am lichtempfindlichsten und auch photohydrolytisch am leichtesten zu spalten, dann folgen die Brom- und Chlorverbindungen.

---

[1]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1558 (1911); C. *1911*, II, 132.
[2]) Ciamician und Silber, C. *1902*, II, 1088. — E. Puxeddu, C. *1912*, I, 724.

Von aliphatischen Halogenverbindungen verseift sich das Äthylbromid[1]), bei Gegenwart von Wasser und Eisenchlorid an der Quarzlampe belichtet, zu Alkohol und Bromwasserstoff. Chloroform mit Wasser oder absolutem Alkohol in die am Lichte weiter zerfallende Ameisensäure[2]), während es für sich allein durch das sichtbare Licht nur bei Gegenwart von Sauerstoff, und zwar in Phosgen, verwandelt wird[3]). Tetrachlorkohlenstoff[4]) wird zu HCl und CO_3H_2, Chloressigsäure[5]) zu Glykol-, Dichloressigsäure zu Glyoxyl-säure photohydrolysiert, wohingegen die Trichloressigsäure zunächst in CO_2 und Chloroform gespalten wird, welches nunmehr wie oben der Hydrolyse verfällt. Chloralhydrat gibt Formaldehyd und Kohlensäure[6]) (während wasserfreies Chloral, für sich belichtet, ein festes Polymerisat bildet). Aus Bromessigsäure wird das Halogen leichter als aus Chloressigsäure abgespalten. Doch scheint erstere gegen ultraviolette Strahlen beständiger zu sein als letztere[7]).

Unter den aromatischen Halogenverbindungen ist das Chlorbenzol recht beständig auch gegen Licht, Brombenzol kann jedoch durch Quarzlicht bei Gegenwart von Eisenchlorid und Wasser zu Phenol und Bromwasserstoff hydrolysiert werden. Benzylchlorid geht analog in Chlorwasserstoff und Benzylalkohol über[6]).

Von halogenfreien Substanzen ist die Äthyl- und besonders die Methyl-oxalsäure bemerkenswert lichtempfindlich. Schon kurze Einwirkung des Tageslichtes auf ihre wässerigen Lösungen genügt, um deutlich wahrnehmbare Umsetzung zu Oxalsäure und neutralem Oxalsäureester hervorzurufen[8]):

$$2\,HOOC\cdot COOR \;=\; HOOC\cdot COOH + ROOC\cdot COOR.$$

Theoretisch ist der eine gleichzeitige Verseifung und Veresterung vorstellende Vorgang nicht an die Mitwirkung von Wasser gebunden und somit in gewisser Beziehung seines hydrolytischen Charakters entkleidet. In der Tat ist auch der frisch hergestellte und wasserfreie Monalkylester der gleichen Zersetzung zugänglich wie die wässerige Lösung[9]).

Zersetzung der Äthyloxalsäure durch Tageslicht. Eine im Dunkeln bereitete 20%ige wässerige Lösung von reinem, frisch destilliertem Oxalsäuremonäthylester wird in verschlossener farbloser Flasche ins Tageslicht gestellt. Es tritt sofort milchige Trübung auf infolge der Bildung von Diäthyloxalat, das, flüssig und in Wasser unlöslich, mit diesem eine Emulsion bildet. Bei längerem Stehen scheiden sich Krystalle der gleichzeitig entstehenden Oxalsäure ab.

Die Verseifung von Essigester durch Natronlauge wird durch ultraviolette Strahlen beträchtlich beschleunigt[10]).

Auch unter den Kohlehydraten begegnen wir der Photohydrolyse neben photoxydativen und rein photolytischen Vorgängen.

---

[1]) A. Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584. [2]) Benrath, l. c.

[3]) Schoorl und van der Berg, Pharm. Weekblad, *43*, 218 (1906). — Spuren von Schwefel sollen die Photoxydation verhüten. [4]) A. Benrath, l. c.

[5]) H. Euler und H. Cassel, Ark. *4*, Nr. 36, 1 (1913); C. *1914*, I, 1169; Z. ph. C. *84*, 371 (1913). [6]) Benrath, l. c.

[7]) H. Euler und H. Cassel, C. *1914*, I, 1169.

[8]) Die Zersetzung geht langsam bereits im Dunkeln vor sich: Vgl. R. Anschütz, A. *254*, 6 (1889).

[9]) Diels und Nawiasky, B. *37*, 3678 (1904) empfehlen, den Monäthylester unter Luft- und Lichtabschluß aufzubewahren.

[10]) J. Pougnet, Journ. Pharm. et Chim. [7], *2*, 540 (1910); C. *1911*, I, 458.

Nach D. Berthelot und Gaudechon[1]) lassen sich die Monosen nach der Lichtbeständigkeit in vier Gruppen unterscheiden. Die Ketosen werden schon von den längsten ultravioletten Strahlen ($\lambda < 7300\ \mu\mu$), die Aldosen erst durch Strahlen von $\lambda = 300—250$, die rein alkoholischen Zuckerarten mit linearer Kette erst durch solche von $\lambda = 250—200\ \mu\mu$, und die rein alkoholischen Zucker mit geschlossener Kette erst durch die äußersten Strahlen von $\lambda < 200\ \mu\mu$ zersetzt. Trauben- oder Rohrzucker erleidet nach Neuberg[2]) erst bei Gegenwart geringer Mengen (1%) Ferrisulfat im Sonnenlichte eine Veränderung, ohne Katalysator nicht, während er nach Dhar[3]) durch tropisches Sonnenlicht vollständig in Invertzucker verwandelt werden kann, in Abwesenheit von Säuren. Auch nach Euler und Ohlsen wird in neutraler Lösung die Invertierung des Rohrzuckers durch ultraviolette Strahlen stark beschleunigt[4]) und nach Pougnet[5]) ebenso in saurer Lösung. Auch Maltose wird hydrolysiert.

4—10%ige wässerige d-Fructose-Lösungen ergeben bei Belichtung CO, CO_2 und CH_2O[6]).

Stärke wird nach Bielecki und Wurmser[7]) durch ultraviolette Strahlen teils gespalten, teils oxydiert, wobei Dextrine, reduzierende Zucker, Pentosen, Formaldehyd und Körper mit Säurecharakter entstehen.

Teilweise werden auch Peptone und Proteine photohydrolysiert, indem sie in Aminosäuren, dann in Aldehyde bzw. Aldehydosäuren übergehen. Die in Gegenwart eines Katalysators ausgesprochen spaltende Wirkung des Sonnenlichts ist beim diffusen Tageslicht 50—100mal langsamer[8]).

Glyceride und Polysaccharide in 1—5%iger wässeriger Lösung mit ½—1% Uransalz (-sulfat, -acetat oder -nitrat) besonnt, werden ebenfalls hydrolytisch gespalten[9]).

Sulfanilsäure läßt sich in Anilin und SO_3, bei Gegenwart von Wasser zu Anilinsulfat photohydrolysieren[10]).

Kerndiathetische Photohydrolysen.

Eine sehr bemerkenswerte und über den Rahmen der gewöhnlichen Verseifungen erheblich hinausgehende, weil kerndiathetische Photohydrolyse beobachtete Ciamician beim Aceton. Mit Wasser im Rohr besonnt, zersetzte es sich in Essigsäure und Methan[11]),

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{+H_2O} CH_3COOH + CH_4,$$

in Berührung mit der Außenluft unter sonst ähnlichen Bedingungen in Essig- und Ameisensäure[12]). Die Spaltung wässerigen Acetons durch das Ultra-

[1]) D. Berthelot und Gaudechon, C. r. *155*, 1153 (1912). — Ch. Z. *1912*, S. 1385.
[2]) C. Neuberg, Bi. Z. *39*, 158 (1912).
[3]) N. R. Dhar, Z. f. anorg. u. allg. Chem. *119*, 177; C. *1922*, I, 114.
[4]) H. Euler und H. Ohlsen, J. ch. ph. *9*, 416; C. *1911*, II, 80.
[5]) Pougnet, l. c.
[6]) H. Bierry, V. Henri und A. Ranc, C. r. *151*, 316; C. *1910*, II, 1038.
[7]) J. Bielecki und Wurmser, C. r. *154*, 1429; C. *1912*, II, 243. — Siehe auch Massol, Sitz.-Ber. d. Acad. des sciences, Paris, Ch.-Z. *1912*, 1023.
[8]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305 (1908); C. *1908*, II, 1485; Bi. Z. *27*, 271 (1910).
[9]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305 (1908); C. *1908*, II, 1485. — Siehe auch Neuberg, Bi. Z. *27*, 271 (1910). [10]) Benrath, A. *382*, 22 (1911).
[11]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); Rnd. [5], *12*, I. 235; C. *1903*, II, 1397. [12]) Ciamician und Silber, l. c.

violett des Sonnenlichtes in Essigsäure und Methan wurde von D. Berthelot und Gaudechon bestätigt. Bei der Bestrahlung mit Quecksilberlicht wird diese Zersetzung von derjenigen zu Kohlenoxyd und Äthan begleitet:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO, C_2H_6.$$

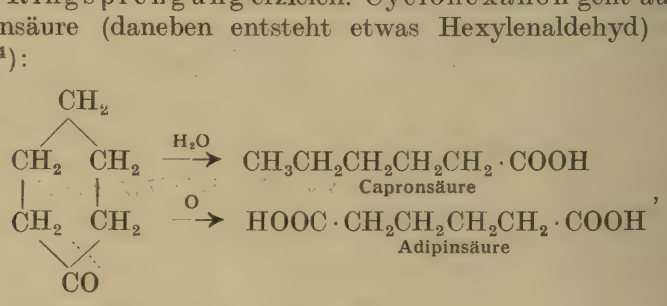
Reines, wasserfreies Aceton zeigt im Sonnenlichte diesen Zerfall nicht[1]). Es scheint also doch irgendwie eine Hydrolyse mit ins Spiel zu kommen, während sich nach dem vorstehenden Schema nur eine Eliminierung von Kohlenoxyd, eine Photolyse im engsten Sinne, vollzieht. Eine Spaltung in Gegenwart von Eisennitrat besonnten wässerigen Acetons in Essig- und Kohlen-säure hat Benrath beobachtet[2]).

Eine analoge Photohydrolyse wie beim Aceton führten Ciamician und Silber beim Methyläthylketon aus, das, während des Sommers in einem mit CO_2 gefüllten Rohr besonnt, Essigsäure und Äthan lieferte[3]) (100 g Keton in 1000 ccm ausgekochten Wassers):

$$CH_3COC_2H_6 \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH + C_2H_6.$$

Nebenher entsteht eine geringe Menge öliger Substanz.

In der hydroaromatischen Reihe ließen sich solche Photohydrolysen unter Ringsprengung erzielen. Cyclohexanon geht auf diese Weise in n-Capronsäure (daneben entsteht etwas Hexylenaldehyd) und Adipinsäure über[4]):



Cyclohexanon

das o-Methylcyclohexanon analog dem unten besprochenen Menthon in Oenanth- und Acetyl-valeriansäure, die dann in Adipin- und Ameisensäure übergeht (daneben entsteht etwas Δ 5-6-Heptylenaldehyd), p-Methylcyclohexanon in 4-Methylcapronsäure und einen ungesättigten Aldehyd der Formel

$$CH_2 : CH \cdot CH(CH_3)CH_2CH_2 \cdot CHO$$

γ-Methylhexylenaldehyd

Das m-Derivat bildet anscheinend eine Säure der Formel $CH_3CH_2CH_2CH \cdot (CH_3)CH_2COOH$ und einen Aldehyd wohl der Formel $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Chlorophyllzusatz behindert die Hydrolyse anscheinend durch Absorption der sie bedingenden Strahlen.

Menthon lieferte in wässerig alkoholischer Lösung eine Decylsäure

---

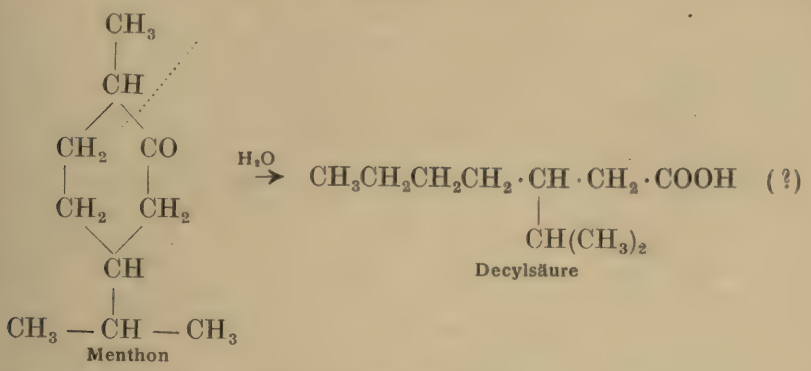
[1]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *155*, 207; C. *1912*, II, 1179.

[2]) A. Benrath, J. pr. [2], *86*, 336; C. *1912*, II, 1342. — Zugleich trat aber auch CNH sowie Formaldehyd auf.

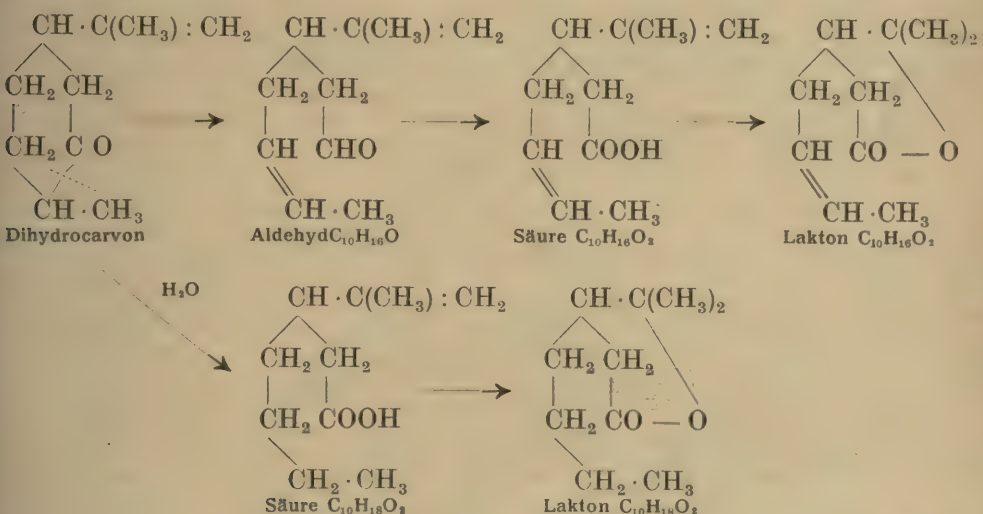
[3]) Ciamician und Silber, B. *40*, 2415 (1907); C. *1907*, II, 215.

[4]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3077; C. *1913*, II, 1917.

nebst einem Aldehyd von der Zusammensetzung des Ausgangsstoffes (Menthocitronellal ?)[1]):



Dihydrocarvon verwandelt sich besonnt bei Gegenwart von Wasser folgendermaßen[2]):



Carvon im doppelten Volumen Alkohol verdünnt, mit der Hälfte Wasser besonnt, wird teilweise in ein campherähnliches Isomeres, den Carvoncampher, verwandelt (6,2% Ausbeute[3])), ohne daß eine Photohydrolyse oder Photoxydation einträte. Der Vorgang ist im Abschnitt „Photomerisationen" unter „Intramolekulare Aneinanderlagerung" (S. 1032) besprochen.

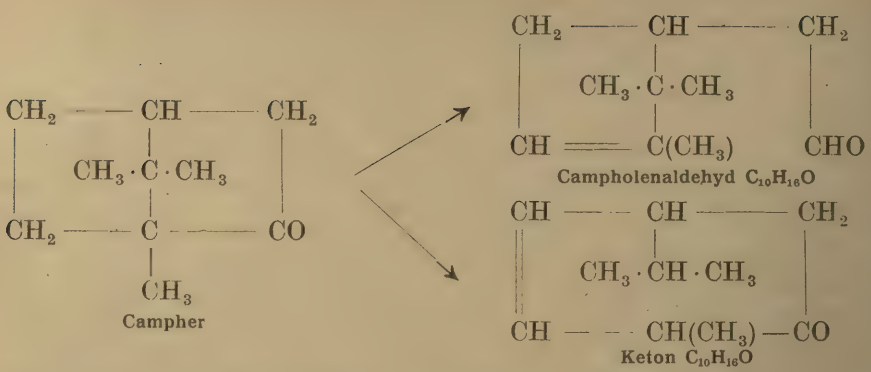
Campher, in Alkohol und Wasser besonnt, ergab aus 250 g 45 g eines Öls, aus dem Campholenaldehyd und ein ungesättigtes Keton abgeschieden, werden konnten[4]):

---

[1]) Ciamician und Silber, l. c. (Menthon) und Rnd. [5], *17*, I. 179 B. *41*, 1071 (1908) (Cyclohexanon und Homologe). — Siehe auch Ciamician und Silber, A. ch. [8], *16*, 474—520 (1909).

[2]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *17*, I, 576; B. *41*, 1928 (1908): C. *1908*, II, 247. [3]) Ciamician und Silber, l. c.

[4]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1340; C. *1910*, II, 81.



Fenchon gab CO, etwas Ameisensäure, eine Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruch und ein Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ [1]).

Wie bei Ketonen, so findet sich die kerndiathetische Photohydrolyse auch bei Ketonsäuren.

Laevulinsäure, $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, in sterilisiertem Wasser belichtet, bildet Propionsäure, daneben anscheinend Ameisensäure, während in alkoholischer Lösung teilweise γ-Valerolacton, $CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ (O), außerdem Laevulinsäureester und Acetaldehyd entstehen [2]).

5. Sonstige photolytische Spaltungen.

Die Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas besteht nach Nernst [3]) primär lediglich in einer Spaltung der Chlormolekel in die beiden ungeladenen Atome, die dann nach der Gleichung

$$Cl + H_2 = HCl + H + 25000 \text{ cal.}$$

reagieren. Die so gebildeten Wasserstoffatome reagieren dann aber weiter nach der Gleichung

$$H + Cl_2 = HCl + Cl + 19000 \text{ cal.},$$

so daß eine sehr kleine Anzahl von Chloratomen die Bildung einer relativ großen Menge von Chlorwasserstoff zu ermöglichen vermag [4]). Über die Zerlegung der Halogenwasserstoffe durch Licht siehe unter „Dehydrierungen", S. 964, über die Umwandlung des Chlorwassers in O und HCl die Literatur [5]). Langsamer als dieses zersetzt sich belichtetes Bromwasser unter Erzeugung von Sauerstoff und Bromwasserstoff; bei Gegenwart von Oxalsäure beschleunigt sich die Bildung des letztgenannten (siehe S. 966), weniger bei Gegenwart von Citronen- oder Weinsäure. Rascher als Bromwasser zerfällt belichtetes Jodwasser [6]).

[1]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1340; C. *1910*, II, 81.

[2]) Ciamician und Silber, B. *40*, 2415 (1907); C. *1907*, II, 215.

[3]) W. Nernst, El. *24*, 335; C. *1919*, I, 264.

[4]) Vgl. hierzu M. Bodenstein und Dux, Z. ph. C. *85*, 297 (1913); C. *1914*, I. 9 und Bodenstein, Z. El. *22*, 202 (1916); C. *1916*, II, 545. — R. Göhring, Z. El. *27*, 511; C. *1922*, I, 1267.

[5]) W. C. Wittwer, A. d. Chem. u. Pharm., IV. Suppl., 63 (1865). — Benrath und Tuchel, Z. w. P. *13*, 383 (1914). — J. Milbauer, Z. ph. C. *86*, 564 (1914).

[6]) Löwig, P. *14*, 114 (1828); *16*, 375 (1829). — Eder, M. *6*, 495 (1885). — Eder-Valenta, Beitr. f. Phot. u. Spektral-Anal., II, 24 (1904) (cit. nach Plotnikow, Lehrb. d. Photoch., S. 386). — Siehe auch Bredig, Z. ph. C. *13*, 358 (1894).

Eine verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat wird durch ultraviolettes Licht in 5 Minuten in Natriumhydrosulfit und Schwefel zerlegt. Ersteres wird selbst zersetzt und die Flüssigkeit enthält dann Natriumsulfid[1]).

Eine besondere Bedeutung beanspruchen die Zersetzungen der Silbersalze, die fast durchweg stark lichtempfindlich sind. (So vermag ähnlich dem Chlorsilber auch das gegenüber roten Strahlen bemerkenswert empfindliche[2]) Silberazid das latente photographische Bild aufzunehmen und ein entwickelbares Bild zu geben[3])). Es kann an dieser Stelle darauf nicht eingegangen werden[4]).

Unter Wasser belichtetes Thallochlorid, TlCl, zerfällt wahrscheinlich in Thalliumsesquichlorid und Thallium nach der Gleichung

$$6\,TlCl \rightarrow TlCl_3 + 3\,TlCl + 2\,Tl.$$

Bei Gegenwart von Reduktionsmitteln (Oxalsäure, Alkohol) werden Thallo- und noch leichter Thalli-halogenide zu Metall reduziert. Eines der lichtempfindlichsten Systeme z. B. ist eine Thalli-bromid-Oxalsäurelösung[5]). Auch Thalliumoxysulfid ist lichtempfindlich[6]). Über Lichtwirkung auf Uranylformiat und Urani-Verbindungen[7]), Uranylnitrat[8]), Ammoniummolybdat[9]) und Wolfram-[10]) sowie Polychlorplatin-säuren[11]) siehe Literatur.

Von lichtchemischen Zersetzungen organischer Verbindungen ist die des Phosgens zu nennen. Es wird durch ultraviolette Strahlen in CO und Cl_2 zerlegt[12]),

$$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$$

und zwar im Quarzgefäß vollständig[13]).

Formamid, $HCONH_2$, wird im Sonnenlichte langsam in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt, aus denen es sich durch Strahlen des mittleren Ultraviolettes bildet[14]) (siehe Photosynthesen, S. 1001).

$$H \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CO + NH_3.$$

Zinkdiäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, liefert an der Quarzquecksilberlampe innerhalb 5 Minuten metallisches Zink und Äthan sowie wahrscheinlich eine wasserstoffärmere Verbindung, die sich mit unzersetztem Zinkäthyl vereinigt[15]).

---

[1]) L. Marmier, C. r. *154*, 32; C. *1912*, I, 639.

[2]) J. Bekk, Z. w. P. *14*, 105 (1914).

[3]) Siehe L. Wöhler und Krupko, B. *46*, 2045 (1913).

[4]) Siehe z. B. F. Weigert und Schöller, C. *1922*, I, 4. — R. Schwarz und H. Stock, B. *54*, 2112 (1921); C. *1922*, I, 86) (Lichtzersetz. von AgBr).

[5]) Benrath, Z. w. P. *14*, 217 (1915); *16*, 253 (1916). — Hier auch Angaben über Ceri- und Titani-, Tellur-, Selen- und Iridium-Verbindungen.

[6]) Mc. Lennan und Shaver, C. *1922*, I, 1134.

[7]) L. Trümpler, Z. ph. C. *90*, 385 (1915). — Siehe auch Mc. Landau, Ch.-Z. *1913*, 1037.

[8]) Benrath, Z. w. P. *86*, 255, 259 (1917).

[9]) l. c. [10]) l. c. [11]) Boll und Job, C. r. *155*, 826 (1912).

[12]) Meyer Wildermann, Z. ph. C. *42*, 257 (1903); Dyson und Harden. Soc. *83*, 201 (1903); Weigert, A. Phys. *24*, 55 (1907). — Coehn und Becker, B. *43*, 130 (1910).

[13]) D. Berthelot und H. Gaudechon C. r. *156*, 1243; C. *1913*, II, 17. — Siehe auch A. Coehn, Jb. Rad. *7*, 577; C. *1911*, II, 7.

[14]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *155*, 207; C. *1912*, II, 1179.

[15]) l. c.

Bei den Ketonen findet sich außer der zuerst von Ciamician und Silber beobachteten photohydrolytischen Spaltung (S. 969ff.) auch der einfache lichtchemische Zerfall. Die Zersetzung von Aceton in diesem Sinne durch ultraviolette Strahlen eignet sich nach D. Berthelot und Gaudechon[1]) zum Vorlesungsversuch und verläuft besonders rasch (wie die lichtchemische Zersetzung aller Ketone). In wenigen Minuten zersetzt es sich in 49 Vol. CO, 46 Vol. Äthan und 6 Vol. Methan:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO, C_2H_6, CH_4.$$

Diäthylketon[2]) gibt analog CO, Butan und Methan, Pinakolin, $(CH_3)_3C \cdot COCH_3$, am Sonnenlicht ein Gas (Butylen?), viel Acetaldehyd und ein Harz[3]):

$$\underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)_3C \cdot COCH_3} \rightarrow {}_t^{\prime}(CH_3)_2C : CH_2 + CH_3 \cdot CHO + \text{Harz}.$$

II. Photosynthesen.

Die „Synthese", als „Zusammensetzung" einer Stoffmolekel gedacht, sieht oft deren Aufbau aus an Zahl oder Gewicht geringeren Atomverbänden, gegebenenfalls auch den Abbruch größerer Komplexe zur Verwendung der Bruchstücke, immer aber die Schaffung neuer Bindungsverhältnisse sich zur Aufgabe gestellt und somit ihren strengsten Begriff unter Umständen bereits in einem Bindungswechsel der Molekel erfüllt. Je nach unserem Ziele können wir in dem Ergebnis einer Isomerisation und erst recht einer Polymerisation, ja einer Photolyse, eine Synthese erblicken und dabei die Grenzen sich verwischen sehen, die wir zur besseren Übersicht des Stoffes abgesteckt sehen möchten. Soviel wie möglich halten wir daran fest, von der Photosynthese einen Aufbau atomreicherer aus atomärmeren Molekeln zu verlangen, ohne aber namentlich bei den „Photoxydationen" stets hierauf bestehen zu können. Alle irgendwie unter „Photomerisationen" einzureihenden Vorgänge, auch wenn sie wie die Polymerisationen einen stark synthetischen Charakter besitzen, haben wir dem erstbezeichneten Kapitel ebenso eingeordnet wie die auch als photolytische Erscheinungen aufzufassenden Depolymerisationen.

1. Oxydationen.

Für die oxydativen Wirkungen des Lichtes, soweit dabei an eine Einführung von Sauerstoff in das Substrat, oder auch an eine Wegoxydation von H-Atomen aus diesem gedacht wird, ist zunächst wesentlich das Vorhandensein von Sauerstoff bzw. sein ungehinderter Zutritt zu dem bestrahlten System. Außerdem aber kommt die aktivierende oder ozonisierende Kraft des Lichtes auf diesen selbst oder auf etwa vorhandenes Wasser in Betracht und ist deshalb vorab hier besprochen.

a) Photoxydationen unorganischer Stoffe.

Über die Bildung von Ozon aus dem Luftsauerstoff durch kurzwelliges Licht, die sich als Synthese betrachten und deshalb im Abschnitt „Photo-

[1]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *151*, 478; C. *1910*, II, 1285.
[2]) l. c. [3]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1340; C. *1910*, II, 81.

synthesen" behandeln läßt, finden wir eine ganze Anzahl wichtiger Beobachtungen[1]) in der Literatur. An der Quarz-Quecksilberlampe konnten im Quarzgefäß in 10 Minuten 3,5% des angewandten Sauerstoffes in Ozon verwandelt werden[2]). Es nimmt deshalb ein ständiger Gehalt der Luft an Ozon nicht wunder. Derselbe ist nach Strutt[3]) an der Erdoberfläche höchstens $^1/_{15}$ des Gehaltes der oberen Luftschichten, wohl infolge der Oxydationswirkung auf die Erde in den tieferen Schichten.

Für das Laboratorium kommt noch in Betracht, daß einzelne Stoffe die Lichtozonisierung des Sauerstoffes besonders begünstigen. Mit einer Quarz-Quecksilberlampe bestrahltes Olivenöl entfärbte sich in 2 Stunden und gab Ozonreaktion. Dieselbe Reaktion gab 5 Stunden lang bestrahltes Petroleum[4]). Da Wasser mit Ozon Wasserstoffperoxyd liefert, läßt sich letzteres nicht selten im bestrahlten Wasser nachweisen[5]).

Phosphor liefert bei der Autoxydation ohne Lichterscheinung P_4O_6, das sich unter Lumineszenz in P_2O_5 weiteroxydiert, wobei unter Mitwirkung des bei der Oxydation vom Phosphor ausgesandten ultravioletten Lichtes O_3 entsteht[6]).

Auch die direkte Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Bestrahlung von Wasser bzw. Wasserdampf mit kurzwelligem Licht spielt für das Zustandekommen von Photoxydationen naturgemäß keine geringe Rolle. Es ist deshalb durchaus nicht bedeutungslos, ob Photoxydationen bei Ab- oder Anwesenheit von Wasser versucht werden.

Die Bildung von H_2O_2 aus ultraviolettbestrahltem Wasser ist von verschiedenen Seiten bestätigt. Und zwar ist eine Mitwirkung freien Sauerstoffes hierbei nicht erforderlich. Nach Kernbaum[7]) vollzieht sich die Gleichung

$$2\,H_2O \;=\; H_2O_2 + H_2.$$

Auch Herm. Thiele beobachtete die Bildung kleiner Mengen H_2O_2 bei der Belichtung von Wasser[8]) (Quarz-Quecksilberbogenlampe).

Da mit dem allmählichen Zerfall des Wasserstoffperoxydes namentlich unter dem Einfluß bestimmter, in der Natur reichlich vorhandener Katalysatoren in Wasser und Sauerstoff gerechnet werden muß, hat man in den Wasserflächen der Erde von der pflanzlichen Assimilation ganz unabhängige allein durch Belichtung in Tätigkeit tretende Regeneratoren der Atemluft zu sehen. Die von den Blattflächen besorgte ausgiebige Wasserverdunstung und die damit zusammenhängende Wolkenbildung ist auch in diesem Sinne von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit.

---

[1]) Lenard, Ann. Phys. *1*, 486 (1900). — Goldstein, B. *36*, 3042 (1903). — Warburg, Ann. Phys. *13*, 475 (1904). — Warburg und Regener, S. Pr. *1904*, 1228. — Fr. Fischer und Brähmer, B. *38*, 2633 (1905). Hier vorstehende Literaturangaben. — Weiterhin siehe F. Weigert, Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung, B. *46*, 815 (1913).

[2]) Chapman, Chadwick und Ramsbottom, Soc. *91*, 942; C. *1907*, II, 505.

[3]) R. J. Strutt, Pr. R. S., Serie A, *94*, 260; C. *1919*, I, 591.

[4]) E. van Aubel, C. r. *149*, 983; C. *1910*, I, 503.

[5]) Vgl. van Aubel, l. c.

[6]) H. B. Weiser und A. Garrison, J. of Ph. Ch. *25*, 61, 349; C. *1921*, III, 703; C. *1922*, I, 178. — Siehe auch W. P. Jorissen, Rec. *40*, 539; C. *1922*, I, 1063. — Über das Leuchten des Phosphors vgl. Lord Rayleigh, C. *1922*, I, 399.

[7]) M. Kernbaum, C. r. *149*, 273; C. *1909*, II, 1301; Z. ang. *24*, 25 (1911).

[8]) Herm. Thiele, B. *40*, 4914; C. *1908*, I, 508.

Bei der Photoxydation von Farbstoffen ist der von Gebhard geführte Nachweis der primären Bildung von Peroxyden von Bedeutung[1]). Wichtige Untersuchungen von H. Suida[2]), auf die noch zurückzukommen sein wird, haben schon früher die im Lichte erfolgende Bildung peroxydartiger Verbindungen namentlich der Benzolhomologen und die allgemeine Bedeutung autoxydabler Körper für die Photoxydation an sich stabiler Verbindungen kennengelehrt.

Katalysatoren und Sensibilisatoren, über die im ersten Teil dieses Kapitels einiges gesagt ist, spielen namentlich bei der Photoxydation eine große Rolle. Eisen-, Mangan-, Chrom-, Uran-, Silber- und Edelmetallsalze sind hier zu nennen. Namentlich Neuberg[3]) hat in letzter Zeit hierüber interessante Beobachtungen bekanntgegeben.

Auch die von der Bildung von Ozon unabhängige, wahrscheinlich auf der Wirkung der α-Strahlen beruhende Oxydationswirkung von Bromiden gewisser Radio-Elemente, z. B. auf KJ, Ferrosalze, Hydrochinon, Guajakharz, sei erwähnt[4]).

Anderseits ist von Moureu eine oxydationshemmende Wirkung gewisser Phenole, die er „Antioxygene" nennt, so z. B. beim Hydrochinon, das die Oxydation der 1000fachen Gewichtsmenge Benzaldehyd, der 20000fachen von Acrolein praktisch anscheinend unbegrenzt lange verhindert, beobachtet worden[5]). Er bringt damit auch die antiseptische und antithermische Wirkung der Phenole in Zusammenhang.

Geschichtlich sei bemerkt, daß Photoxydationen bereits von Wöhler und Liebig[6]), dann von Schönbein[7]), und namentlich von Chastaing[8]), auch von Nef[9]) ausgeführt worden sind. Plotnikow[10]) macht weitergehende, zum Teil nicht begründete Angaben.

Die Photoxydation von

Wasserstoff

zu Wasser erfolgte bei 13½stündiger Bestrahlung von Knallgas mit Ultraviolett[11]). (Es tritt dabei aber auch die Gegenreaktion in Erscheinung: $H_2O = H_2 + O$.) Die langsam schon im Dunkeln verlaufende Vereinigung wird durch Quarz-Quecksilberlicht merkbar beschleunigt[12]).

Auch die Oxydation von

Schwefeldioxyd

durch Luft erfährt im Lichte eine deutliche Beschleunigung schon bei ge-

[1]) K. Gebhard, Z. ang. *23*, 820; C. *1910*, II, 342. — Siehe auch K. Gebhard. Z. ang. *22*, 2484; C. *1910*, I, 1303. (Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme.) – Z. f. Farb.-Ind. *7*, 299; C. *1908*, II, 1390. — Siehe auch Ellis und Wells, C. *1920*, I, 693.

[2]) H. Suida, J. pr. [2], *84*, 827; C. *1912*, I, 805; B. *45*, 2909; C. *1912*, II, 1910. — M. *33*, 1173; C. *1913*, I, 917; M. *33*, 1255; C. *1913*, I, 1014.

[3]) Literaturangaben s. S. 921 Fußnote [1]).

[4]) P. Lemay und L. Jaloustre, C. r. *173*, 916 (1921); C. *1922*, I, 1224. — Über die chemische Wirkung der α-Strahlung siehe auch E. Wourtzel, C. *1922*, I, 1314.

[5]) Moureu und Dufraisse, C. r. soc. de biol. *86*, 321; C. *1922*, I, 1317.

[6]) Wöhler und Liebig, A. *3*; 253 (1832).

[7]) Schönbein, J. pr. *74*, 328 (1858); C. *1858*, 805, 806.

[8]) Chastaing, A. ch. [5], *11*, 145; C. *1877*, 545. — Er stellte sogar eine besondere Theorie der Lichtwirkung auf.

[9]) Nef, A. *298*, 332 (1897); C. *1898*, I, 368.

[10]) Plotnikow, Lehrb. d. Photoch., S. 561 (1920).

[11]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1690; C. *1910*, II, 558.

[12]) H. Thiele, B. *40*, 4914; C. *1908*, I, 508.

wöhnlicher Temperatur. Trocknete man die reagierenden Gase mit P_2O_5, so blieb die Reaktion aus. Trocknen mit SO_4H_2 beförderte sie[1]).

Durch Belichtung eines Gemisches von trockenem

Chlorwasserstoff

mit Luft wird beschleunigte Bildung von Chlor hervorgerufen[2]).

Umgekehrt bildet sich bei der Belichtung von Chlorwasser durch eine autokatalytische Reaktion — die Zersetzung erfolgt nicht annähernd proportional der Belichtungs-dauer und -stärke — außer HCl noch ClOH, ClO_3H und Spuren von ClO_4H[3]).

Hierüber wie über die Oxydation von Brom- und Jodwasserstoff siehe unter „Dehydrierungen", S. 964.

Kohlenoxyd vereinigt sich im Lichte mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd[4]), Cyan geht in Kohlendioxyd und Stickstoff über[5]):

$$NC \cdot CN + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2.$$

Alkoholische Jodlösungen gehen mit der Zeit, besonders schnell unter der Einwirkung des Lichtes (oder von Pt-Schwamm) in Perjodidlösungen (Wasserstofftrijodid oder andere Additionsverbindungen) über, wie sich spektroskopisch erkennen läßt[6]). Dieser Vorgang kann zwar nicht als eigentliche Photoxydation angesehen werden, steht aber einer solchen ziemlich nahe und erinnert auch an die von H. Suida beobachtete Bildung von Peroxyden der methylierten Benzole, die die Photoxydation für sich lichtbeständiger Substanzen zu vermitteln vermögen.

Ultraviolette Strahlen beschleunigen die Oxydation von Kaliummanganat zu Kaliumpermanganat[7]).

b) Photoxydationen organischer Verbindungen.

Wir müssen von vornherein erwarten, solche nicht selten zugleich mit Photolysen, namentlich auch Photohydrolysen vor sich gehen zu sehen, und zwar nicht nur in der Art nebeneinander verlaufender Umsetzungen verschiedener Reagenzienpaare innerhalb desselben Systems, sondern auch in Form gleichzeitig vor sich gehender artverschiedener Reaktionen einzelner Gruppen derselben Molekel. Je nachdem, ob wir dem einen oder anderen Vorgang gerade unsere Aufmerksamkeit zuwenden, werden wir deshalb einer durch bestimmte Endprodukte gekennzeichneten Gesamtreaktion in verschiedenen Abschnitten, bei Betrachtung bald ihres photoxydativen, bald ihres photolytischen, photohydrolytischen oder sonstigen Teilcharakters begegnen.

1. Kohlenwasserstoff und Halogenkohlenwasserstoffe.

Die Paraffine sind wie überhaupt so auch am Lichte schwer zu oxydieren. Diisobutyl, C_8H_{16}, soll aber am Sonnenlichte in $C_9H_{22}O_5$ über-

[1]) A. Coehn, El. *13*, 545; C. *1907*, II, 878. [2]) H. Thiele, l. c.
[3]) J. Billitzer, Ch. Z. *30*, 1131 (1906).
[4]) D. Berthelot und Gaudechon, C. r. *150*, 1690 (1910).
[5]) D. Berthelot und Gaudechon, l. c.
[6]) H. Stobbe und P. Schmitt, C. *1921*, III, 289.
[7]) J. Pougnet, C. *1911*, I, 458.

gehen[1]), ein wegen des Zuwachses an Kohlenstoff schwer verständlicher Befund, der eine Nachprüfung zu verdienen scheint.

Photoxydabel sind die halogenierten Methane, Chloroform, Bromoform und Jodoform. Namentlich der Übergang des erstgenannten durch Licht und Luftsauerstoff in das giftige Phosgen ist von schwerwiegender Bedeutung für die Brauchbarkeit des Chloroforms zu Narkosen, weshalb man es oft in farbigen Flaschen, die aber häufig keinen größeren Lichtschutz als farbloses Glas gewähren[2]), aufbewahrt findet. Übrigens soll das sichtbare Licht bei Abwesenheit von Sauerstoff keine Wirkung auf reines Chloroform ausüben[3]), Spuren von Schwefel anderseits sollen die Photoxydation verhüten[4]). Auch geringe Mengen Alkohol (ca. 1%) werden als Schutzmittel zugesetzt, wobei man den Umstand, daß außer Wasser auch absoluter Alkohol[5]) zwar nicht die photoxydative, aber die photolytische Zersetzung des Chloroforms (in HCl und Ameisensäure) vermittelt, als das kleinere Übel in den Kauf nimmt.

Siedendes Bromoform zersetzt sich am Sonnenlicht in Brom, Bromwasserstoff, Kohlenstofftetrabromid, Wasser und Kohlenoxyd[6]).

Jodoform wird in festem Zustande kaum angegriffen, in Lösung aber unter Jodausscheidung ähnlich wie Bromoform zersetzt[7]). Kurzwelliges Licht zersetzt auch Äthylbromid unter Freiwerden von Brom[8]). Bei Gegenwart von Wasser (und Eisenchlorid) tritt Photohydrolyse zu Alkohol und Bromwasserstoff auf[9]) (siehe S. 968). Die Zersetzung der Alkyljodide am Lichte unter Freiwerden von Jod ist nach Stobbe eine Oxydationsreaktion, die sowohl in unverdünnten Jodiden, wie in ihren Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen nur bei Einwirkung ultravioletter Strahlen eintritt. In alkoholischer Lösung findet auch im Dunkeln eine langsame Zersetzung statt, die durch Licht sehr stark beschleunigt wird. Methyl[10]), Äthyl[11]) und Propyljodid[12]) verhalten sich untereinander nahezu gleich. Dagegen ist das sekundäre Isopropyljodid[13]) viel unbeständiger als die primären Jodide. Allyljodid[14]) ist ebenfalls am Licht nicht beständig.

Auch Tetrachlormethan und Perchloräthan sowie Äthylenchlorid und -bromid sind am Licht zersetzlich[15]), es ist unklar, ob infolge von Photoxydation oder von Photolyse.

---

[1]) Eyvindt Boedtker; Bl. [4], *17*, 369; C. *1916*, I, 325.

[2]) Vgl. H. Kunz-Krause, Ar. *255*, 549 (1917). — Siehe auch Kunz-Krause und P. Manicke, B. phrm. *32*, 209 (1922). — Diese Autoren empfehlen lichtdichte Gefäße aus edelgrünem Glase, in denen z. B. verdünnte Oxalsäurelösungen selbst nach 6monatiger Aufbewahrung keine Veränderung ihres Gehalts zeigten.

[3]) Schoorl und van der Berg, Pharm. Weekbl. *43*, 218 (1906).

[4]) Allein, Phot. Arch. *1896*, 348; Dott, ebenda und Phrm. J. *1896*, 249.

[5]) A. Benrath, C. *1911*, II, 584.

[6]) Schoorl und van der Berg, Pharm. Weekbl. *42*, 297 (1905), *43*, 432 (1906).

[7]) Lit.-Ang. siehe Plotnikows Lehrb. d. Photoch., Berlin u. Leipzig 1920. S. 558. [8]) Stobbe und Schmitt, C. *1921*, III, 289; Z. w. P. *20*, 57 (1920).

[9]) Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.

[10]) Sakuray, Soc. *39*, 485 (1911). — H. Stobbe und P. Schmitt, l. c.

[11]) Stobbe und Schmitt, l. c. [12]) l. c.

[13]) l. c. und Tyndall, J. *1868*, 108. [14]) Tyndall, l. c.

[15]) Plotnikow, Lehrb. d. Photoch., S. 548 (1920).

Von ungesättigten Ketten-Kohlenwasserstoffen zerfällt Äthylen mit Sauerstoff am Licht der Quarzlampe in Kohlensäure und Wasser[1]):

$$CH_2 = CH_2 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Acetylen bildet dieselben Produkte[2]) nach der Gleichung

$$2\,CH : CH + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Daneben verlaufen die Vorgänge

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2;\ CO + H_2O \rightleftarrows HCOOH.$$

Ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe wie Allylbromid und -jodid sind ebenfalls sehr lichtempfindlich.

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind ebenfalls photoxydabel. Die Angabe von Leeds[3]), im starken Sonnenlicht sei aus Benzol mit naszierendem Sauerstoff Phenol entstanden, bliebe nachzuprüfen. Durch Photoxydation mit Ozon entstand Oxalsäure, mit Wasserstoffperoxyd außer dieser Phenol[4]).

Toluol läßt sich zu wenig Benzaldehyd und mehr Benzoësäure (Ausbeute 12%) photoxydieren (Gegenwart von wenig Wasser[5])).

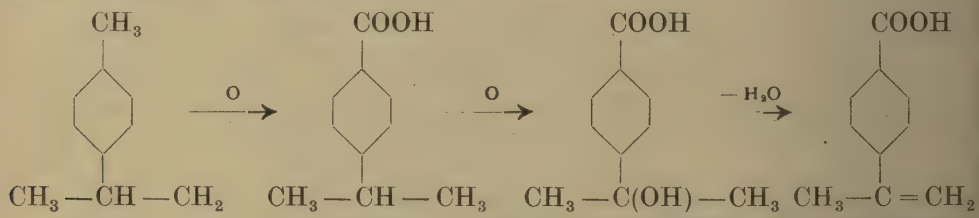
Nach Suida kann die Autoxydation belichteter Benzolhomologen in wenigen Stunden erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffperoxyden bedeutender Beständigkeit erzeugen, so daß zunächst mit Aldehyden nicht zu rechnen ist. Während das Benzol sich völlig passiv verhält[6]), nimmt die Reaktionsfähigkeit mit steigender Zahl der Methylgruppen stark zu. So lagert Xylol, und zwar am aktivsten die p-Verbindung, im Vergleich mit Toluol eine vielfache Menge O an. Nitrobenzol, das in Benzol eine Reaktion viel geringerer Größenordnung gibt, steigert die Peroxydbildung beim Toluol und besonders beim Xylol um das Mehrfache. Von den Nitrotoluolen reagiert beim Belichten mit O am stärksten die p-, dann die m-, dann die o-Verbindung. Die letztgenannte wird nach Suida ohne Zutritt von O wohl umgelagert[7]) (siehe S. 964, 1019). Die Peroxyde sind im Dunkeln verhältnismäßig sehr beständig, auch beim Erwärmen. Die Sekundärreaktion, Bildung saurer Produkte wird wesentlich durch Lichtwirkung eingeleitet.

Aus den Suidaschen Beobachtungen ergibt sich, daß, wie die methylierten Benzole durch Aufnahme des Sauerstoffs im Lichte diesen aktionsfähig und zur Oxydation an sich stabiler Verbindungen geeignet machen, so diese letztgenannten wiederum dazu dienen können, den Übergang der ersten peroxydartigen Stufe der Acceptoren in die folgende Oxydationsstufe zu beschleunigen.

Ciamician und Silber photoxydierten an der Sonne bei Gegenwart von wenig Wasser p-Xylol zu p-Toluyl-, Terephtalsäure (37% Ausbeute), die m-Verbindung zu m-Toluyl- und Isophtalsäure (31% Ausbeute), die o-

[1]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1690 (1910).
[2]) Berthelot und Gaudechon, l. c.
[3]) Leeds, B. *14*, 975 (1881); C. *1881*, 401.
[4]) Bancroft, Ch. Z. *36*, 1273 (1912); J. of. Ph. Ch. *16*, 556 (1912).
[5]) Ciamician und Silber, B. *45*, 38 (1912); C. *1912*, I, 718.
[6]) Von Ciamician und Silber, B. *46*, 417 (1913) bestätigt: Technisches Benzol zeigte jedoch starke Anlagerungsfähigkeit für O, was auf seinen Gehalt an Thiophen geschoben und von Suida direkt als Reinheitsprobe angesehen wird. — Suida, M. *33*, 1255; C. *1913*, I, 1015. [7]) H. Suida, l. c.

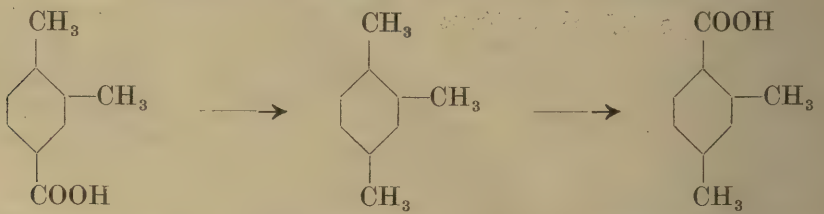
Verbindung zu o-Toluylsäure (26,5% Ausbeute[1])). Die Produkte waren stets von Ameisensäure, von Aldehyden nur in Spuren begleitet (6 Monate Sonnenbelichtung). Aus p-Cymol erhielten sie ebenso p-Cuminsäure und eine mit der R. Meyer-Rosickischen[2]) Methovinylbenzoësäure identische Säure, die sich wohl aus der ebenfalls vorgefundenen p-Oxyisopropylbenzoësäure bildete. (Ges.-Ausbeute 25,3% Säuren. 6 Monate Sonnenbelichtung.) Die Autoren arbeiteten mit großen, farblosen, gut verschlossenen Flaschen und einer Sauerstoff-Atmosphäre. Beim Öffnen zeigte sich der Verbrauch stets durch Einströmen von Luft.



p-Cymol — p-Cuminsäure — p-Oxy-isopropylbenzoësäure — Methovinylbenzoësäure

Benrath und v. Meyer haben Benzolkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Phenanthrenchinon photoxydiert und nicht nur eine Oxydation des Chinons zu Diphensäure, sondern auch eine solche der Kohlenwasserstoffe — Toluol zu Benzoësäure, die drei Xylole zu den entsprechenden Toluylsäuren, Phtalsäuren waren nicht nachweisbar — beobachtet. Aldehyde waren nur in kleiner Menge entstanden[3]).

Äthylbenzol photoxydiert sich zu Acetophenon, wenig Benzoësäure und Ameisensäure[4]) (über 6 Monate Sonnenbelichtung), Mesitylen[5]) zu Mesitylensäure, wenig einer Aldehydverbindung und geringer Menge wahrscheinlich einer Polycarbonsäure, Pseudocumol[6]) zu Spuren einer aldehydischen Verbindung und den beiden auch mit NO_3H entstehenden isomeren Xylylsäuren, 1,2-Dimethyl- und 1,3-Dimethyl-4-benzoësäure. Daneben entstand in geringer Menge eine sublimierende Verbindung:

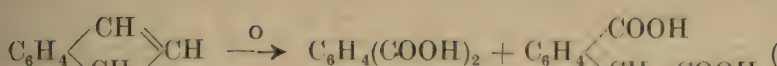


1,2-Dimethyl-4-benzoësäure — Pseudocumol — 1,3-Dimethyl-4-benzoësäure

Inden bildete Phtalsäure und Homophtalsäure (?) neben verschiedenen Harzen[7]),

---

[1]) Ciamician und Silber, B. *45*, 38 (1912); C. *1912*, I, 718.
[2]) R. Meyer und Rosicki, A. *219*, 270.
[3]) Benrath und A. v. Meyer, B. *45*, 2707; C. *1912*, II, 1458. — Siehe auch Klinger, A. *382*, 212; C. *1911*, II, 613.
[4]) Ciamician und Silber, B. *46*, 417 (1913); C. *1913*, I, 1413; Rnd. [5], *22*, I, 127. [5]) Ciamician und Silber, l. c.
[6]) Ciamician und Silber, l. c.
[7]) Ciamician und Silber, l. c.



Inden Phtalsäure Homophtalsäure

Naphthalin zeigte sich ähnlich stabil wie das Benzol[1]). Wird es aber bei Gegenwart eines autooxydabeln Körpers wie Toluol (in Gegenwart von Sauerstoff) belichtet, so wird es tiefgreifend verändert und zum Teil in Phtalsäure verwandelt, während aus dem Toluol zugleich Benzoësäure entsteht. Außerdem bilden sich noch harzige, unbestimmte Verbindungen[2]). Tetralin (Tetrahydronaphthalin) gab hauptsächlich Harze neben wenig Phtalsäure[3]).

Photoxydation von Naphthalin durch Sonnenlicht zu Phtalsäure mittels Toluol als Sauerstoffüberträger. Zwei Kolben von je 5 l Inhalt, die jeder 5 g Naphthalin, 10 g Toluol und 100 ccm Wasser enthielten und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden von Anfang Juni bis Oktober der Sonne ausgesetzt. Während der Belichtung bildete sich eine gelbe Lösung, in welcher ein Öl und eine amorphe rötliche Masse suspendiert waren. Beim Öffnen der Kolben machte sich ein Ansaugen bemerkbar. Der Kolbeninhalt wurde zur Entfernung des unangegriffenen Toluols und der entstandenen Benzoësäure mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand, der dann von einer harzigen Ausscheidung durch Filtrieren getrennt wurde, besaß eine ziemlich stark saure Reaktion. Extrahieren mit Äther lieferte einen größtenteils krystallinischen Rückstand von eigentümlichem Geruch, der aus heißem Wasser unter Zugabe von Tierkohle krystallisiert, große farblose Krystalle von Phtalsäure gab.

Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, wird im Gegensatz zu Literaturangaben[4]) im Sonnen- wie im Bogenlicht sehr leicht angegriffen und unter Wasserstoffabspaltung in Paranthracen verwandelt. Anthracen wird dabei als Zwischenprodukt nicht erhalten. Gleichzeitige Einwirkung von Luft auf die in einem indifferenten Mittel gelöste Substanz führt das naszierende Anthracen in glatter Reaktion in Anthrachinon und Dihydrobianthron über[5]).

Von den halogenierten Benzolkohlenwasserstoffen verhält sich Jodbenzol ähnlich den primären Alkyljodiden, ist also photoxydabel[6]). Bei Brombenzol, Benzylchlorid wurden bis jetzt nur photohydrolytische Vorgänge (siehe S. 968) beobachtet.

2. Alkohole, Phenole.

Von den Alkoholen der Fettreihe liefert der Methylalkohol mit Sauerstoff und Wasser zusammen besonnt Ameisensäure und Hydroperoxyd[7]):

$$CH_3OH \xrightarrow[H_2O]{3\,O} HCOOH + H_2O_2,$$

bei Gegenwart von Eisenchlorid Formaldehyd[8]), ebenso bei der Belichtung

---

[1]) Ciamician und Silber, B. *46*, 421 (1913); C. *1913*, I, 1413.
[2]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3898 (1913).
[3]) Ciamician und Silber, l. c.
[4]) Vgl. Orndorff und Cameron, Am. Soc. *17*, 673.
[5]) H. Meyer und Eckert, M. *39*, 241; C. *1918*, II, 623. — Vgl. Meyer und Hofmann, M. *39*, 107; C. *1918*, II, 346.
[6]) Stobbe und Schmitt, Z. w. P. *20*, 57 (1920); C. *1921*, III, 289.
[7]) Gibbs, Phlp. *7*, Serie A, S. 57 (1912).
[8]) Benrath, J. pr. *72*, 220 (1905); *86*, 336 (1912).

mit Chinon[1]), nicht aber mit Anthrachinon[2]). Mit Ferrinitrat bildet sich Kohlensäure[3]). Alkalinitrit photoxydiert kräftig zu formhydrowassersaurem Salz[4]):

$$CH_3OH + NO_2K = KON : CHOH + H_2O.$$

Formhydroxansaures Kali

Äthylalkohol, für sich in wässeriger Lösung unter Sauerstoff einen ganzen Sommer lang belichtet (10 g in 100 ccm Wasser), verändert sich nicht. Die Lösung reagierte völlig neutral, und Aldehyd war nicht nachzuweisen[5]). Bei Anwesenheit von Sauerstoffüberträgern bildet sich dagegen Aldehyd und Essigsäure[6]). Nebenher sollen sich Glyoxal, Glyoxyl- und Ameisensäure bilden[7]). Der Vorgang wird z. B. durch NO_3H, $(NO_3)_3Fe$, Toluol, p- oder m-Xylol[8]) begünstigt. Auch Molybdate, Wolframate und Vanadate, namentlich aber Chromate eignen sich für solche Photoxydationen[9]). Die Beschleunigung durch methylierte Benzole wird durch Befunde Suidas[10]) verständlich, wonach der Sauerstoff durch Licht an die Methylgruppen zu peroxydartigen Verbindungen erhöhter Aktivität angelagert wird. Mit Chinon[11]), Thymochinon[12]), Phenanthrenchinon[13]) und zum Unterschiede vom Methylalkohol auch mit Anthrachinon[14]) läßt sich der Weingeist gleichfalls in Aldehyd überführen unter Bildung der betreffenden Hydrochinone. Langsamer photoxydiert er sich mit Benzophenon (ca. 8 Tage Besonnung) unter Entstehung von Benzpinakon, mit Acetophenon (ca. 1 Monat) unter Bildung von Acetophenonpinakon[15]). Auch Benzaldehyd, der in Hydro- und Isohydrobenzoin, Anisaldehyd, der in Hydroanisoin, Benzoin, das in Hydrobenzoin, Vanillin, das in Dehydrovanillin übergeht, wirken ähnlich oxydierend[16]) und sind dadurch gleichzeitig Beispiele der durch Alkohol zu bewirkenden Photoreduktion carbonylhaltiger Verbindungen. Alloxan wirkt ebenso wie die genannten unter Übergang in Alloxantin (dem Pinakon des Alloxans[17])).

[1]) Gibbs, Phlp., l. c.

[2]) H. Meyer und Eckert, M. *39*, 241; C. *1918*, II, 623.

[3]) Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.

[4]) O. Baudisch, B. *44*, 1009 (1911).

[5]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3896 (1913).

[6]) Benrath, J. pr. *72*, 220 (1905); *86*, 336 (1912).

[7]) Plotnikow, Lehrb. d. Photoch., S. 554.

[8]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3895 (1913).

[9]) Benrath, Lehrb. d. Photoch., Heidelberg 1912, S. 176, macht auf die Bedeutung des Umstandes, daß mit Bichromat getränkte Gelatine, Dextrin, Eiweiß, Fischleim im Licht ihre Löslichkeit, Gummi, Zucker usw. ihre Klebrigkeit verlieren, für eine Anzahl chemischer Reproduktionsverfahren aufmerksam. Belichtet man mit Chromatleim geklebtes Pergamentpapier, so lösen sich die Klebestellen selbst im kochenden Wasser nicht, was im Deutsch-französischen Kriege dazu diente, die Darmhäute der Erbswürste durch chromatgeleimte Pergamentpapierröhren ersetzen zu können.

[10]) H. Suida, M. *33*, 1173, 1255; C. *1913*, I, 917, 1014.

[11]) Ciamician und Silber, B. *33*, 2911 (1900); C. *1900*, II, 1098.

[12]) Ciamician und Silber, B. *34*, 1530 (1901); C. *1901*, I, 770.

[13]) Benrath und v. Mayer, B. *45*, 2707 (1912).

[14]) Meyer und Eckert, M. *39*, 241 (1918).

[15]) Ciamician und Silber, B. *33*, 2911 (1900). — Siehe auch De Coninck und Devrien, C. r. *130*, 1768; C. *1900*, II, 334.

[16]) Ciamician und Silber, C. *1901*, I, 770; G. *32*, I, 218.

[17]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); C. *1903*, II, 1397.

Propylalkohol geht mit Benzophenon im Sonnenlicht innerhalb einiger Tage fast quantitativ in Acetaldehyd (?) und Spuren Harz über[1]). Isopropylalkohol gibt bei der Photoxydation sowohl mit Chinon[2]) wie mit Anthrachinon[3]) als Überträgern Aceton. Auch Butylalkohol[4]) wird durch Chinon, Amylalkohol durch p-Xylol zu Valerian- und Ameisensäure, während er für sich bei halbjähriger Belichtung unverändert blieb, photoxydiert[5]). Nach Angaben Plotnikows[6]), die sich auf Befunde von Jorissen[7]), Richardson und Fortley[8]) sowie Bacon[9]) berufen, soll der Amylalkohol durch Sauerstoff allein zu Valeriansäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd photoxydiert werden.

Cohen[10]) hat eine Reihe von Alkoholen unter Zusatz von Benzophenon im Sonnenlicht oxydiert, wobei aus dem Benzophenon Benzpinakon, niemals Benzhydrol, entsteht. (Etwa entstehendes Benzhydrol bildet sich höchstens aus dem Pinakon durch weitere Reduktion.) Wasser verzögert die Reaktion sehr stark. Die Befunde sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Untersuchter Alkohol	Red. -Vermögen	Vers.-Dauer	Umwandlungsprodukt des Alkohols
1. Methylalkohol	fast quantit. reduz.	über 14 Tage	HCHO
2. Äthylalkohol	„ „ „	5 Tage	CH_3CHO, Spuren Harz
3. n-Propylalkohol	„ „ „	einige Tage	CH_3CHO, „ „
4. Isopropylalkohol	„ „ „	„ „	CH_3COCH_3
5. Isobutylalkohol	„ „ „	„ „	Aldehyd, wenig Harz
6. 1-Heptylalkohol	„ „ „	5 Tage	Heptanal
7. 2-Octylalkohol	„ „ „	einige Tage	Methylheptanon
8. Cetylalkohol	nicht reduzierend	„ „	
9. Allylalkohol	fast quantit. reduz.	7 Tage	Acrolein
10. Dimethyläthylcarbinol	nicht reduzierend	7 „	
11. Diäthylmethylcarbinol	ca. 15% „	3 Monate	
12. Dipropylmethylcarbin.	„ 30% „	2 „	
13. Geraniol	„ 17% „	2 „	Citral
14. Citronellol	nicht reduzierend	3 „	
15. Cyclohexanol	über 90% „	2 „	Cyclohexanon
16. Benzylalkohol	ca. 80% „	3 „	5% Triphenylglykol, Harz, wenig Benzaldehyd, kein Hydrobenzoin
17. Phenyläthylalkohol	„ 45% „	2 „	Phenylacetaldehyd
18. Benzhydrol	quantit. reduzierend	1 „	Benzophenon
19. Cinnamylalkohol	nicht reduzierend	1 „	

[1]) W. D. Cohen, Rec. *39*, 243.
[2]) Ciamician und Silber, l. c.
[3]) Meyer und Eckert, M. *39*, 241; C. *1918*, II, 623.
[4]) Ciamician und Silber, B. *33*, 2911 (1900).
[5]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3896 (1913).
[6]) Plotnikow, Lehrb. d. Photoch., S. 554 (1920).
[7]) W. P. Jorissen, Jb. f. Phot. *1898*, 378; J. Phrm. *1897*, 59.
[8]) Richardson und Fortley, Z. ph. C. *15*, 505 (1894); *22*, 650 (1897); Soc. *51* (1891).
[9]) Bacon, Phlp. *7*, S. A. 57 (1912).
[10]) W. D. Cohen, Rec. *39*, 243; C. *1921*, III, 785. - Vgl. die Angaben von Ciamician und Silber unter [11]) und [17]) voriger Seite.

Nach Cohen liegen die hier aktiven Strahlen im violetten Teil des Spektrums und zwar im Gebiet 404,7—407,8 μμ. Diese Strahlen werden von den Ketonen absorbiert. Die Umsetzung entspricht der Gleichung

$$2 \text{ Keton} + \text{Alkohol} = \text{Pinakon} + \text{Aldehyd}.$$

Glycerin, in Bromwasser besonnt, ergibt Glycerose, Mannit, Mannose[1]). Doch erfolgen diese Oxydationen langsam auch bereits im Dunkeln und werden durch Licht nur beschleunigt. Eine 20%ige wässerige Glycerinlösung für sich belichtet, veränderte sich unter 8monatiger Belichtung nicht[2]). Nach H. Bierry[3]) sowie Henri und Ranc[4]) soll jedoch Glycerin in neutraler Lösung zu Glycerose, in alkalischer zu β-Acrose photoxydiert werden können. Zusatz von m-Xylol beschleunigt die Photoxydation[5]). Mannitlösung bleibt, für sich belichtet, unverändert; bei Gegenwart von p-Xylol photoxydiert, liefert sie neben Mannose p-Xylylsäure[6]). Glucose soll an sich im Lichte nicht autoxydabel sein, bei Gegenwart von m-Xylol aber in Glucoson und saure Produkte übergehen[7]). Chinon, Thymochinon, aromatische Aldehyde und Ketone wirken fördernd auf die Oxydation[8]). Im ultravioletten Lichte zerfällt die Glucose, zwar nur zum geringen Teil, in komplizierter Weise[9]).

Neuberg hat 1—5%ige wässerige Lösungen von Alkoholen unter Zusatz von ½—1% Uranylsalz (-sulfat, -acetat, -nitrat oder Lösung von UO_2) bei 12—27° belichtet und festgestellt, daß die Alkohole in Aldehyde, die Polyalkohole in Oxyaldehyde und Oxyketone übergehen. Monosaccharide werden dabei in Osone verwandelt, Disaccharide invertiert, Polysaccharide photohydrolysiert[10]).

Von aromatischen Alkoholen sei als besonders lichtempfindlich der o-Nitrobenzylalkohol erwähnt. In Eisessig bei Gegenwart von Phenylhydrazin belichtet, gibt er in wenigen Minuten Stickstoff, was eine Oxydation zum Aldehyd anzeigt[11]).

In der Klasse der Phenole begegnen wir vielen photoxydablen Verbindungen. Bekannt ist die Rotfärbung des gewöhnlichen Phenols am Lichte. (Auch für die Fichtenspanreaktion wird empfohlen, die entsprechend vorbereiteten Stäbchen den Sonnenstrahlen bis zum Maximum der Blaufärbung auszusetzen[12]). Möglicherweise haben viele Fälle solcher Farbänderungen den Charakter einfacher Photochromie, wie das Rotwerden des β-p-Nitrophenols an der Sonne. Freer und Gibbs[13]) haben den Einfluß tropischen

---

[1]) R. Ciusa und A. Piergallini, C. *1914*, II, 1099. — Vgl. Ciamician und Silber, sowie Ciusa und Milani, Rnd. [5], *20*, I, 76; C. *1911*, II, 666.
[2]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3897 (1913).
[3]) H. Bierry, Ch. Z. *35*, 333 (1911).
[4]) Henri und Ranc, C. r. *154*, 1261 (1912).
[5]) Ciamician und Silber, l. c.
[6]) Ciamician und Silber, l. c.
[7]) Ciamician und Silber, l. c. (S. 3898).
[8]) Ciamician und Silber, C. *1901*, I, 770.
[9]) H. Euler und Lindberg, Bi. Z. *39*, 418.
[10]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305 (1908); C. *1908*, II, 1485; Bi. Z. *27*, 271 (1910).
[11]) F. Sachs und S. Hilpert, B. *37*, 3425 (1904).
[12]) T. Tommasi und D. Tommasi, B. *14*, 1835 (1881).
[13]) P. C. Freer und H. D. Gibbs, J. of. Ph. Ch. *16*, 709; C. *1913*, I, 769.

Sonnenlichts auf die Photoxydationen von Phenol, o-, m- und p-Kresol (Verfärbung, am raschesten die m-Verbindung) untersucht. Anisol und p-Kresolmethylester verfärbten sich nicht. Salicylsäure, ihr Natriumsalz und ihr Methylester färbten sich unter Photoxydation, ebenso m-Oxybenzoësäure, deren Methyl- und Äthylester, sowie Hydrochinoncarbonsäure (Gentisinsäure) und ihre Ester. P-Oxybenzoësäure blieb ebenso wie ihre Ester farblos und unangegriffen.

Auch viele Polyphenole sind photoxydabel.

3. Aldehyde.

Formaldehyd in wässeriger Lösung wird an der Luft zu Ameisensäure photoxydiert[1]). Bei Gegenwart von Methylalkohol findet gleichzeitig Veresterung zu Methylformiat statt[2]). Katalysatoren wie Eisenoxydsalze oder NO_3H führen zur Bildung von Glyoxal vermutlich unter intermediärer Entstehung von Glykolaldehyd[3]) durch Polymerisation (siehe Photomerisationen, S. 1024):

$$2\,CH_2O \longrightarrow CH_2OH \cdot CHO \xrightarrow{O} CHO \cdot CHO + H_2O.$$

Die Angabe Inghilerris[4]), daß sich bei Gegenwart von Oxalsäure Sorbose bilde, konnte von Ciamician und Silber, die hierbei nur wenig einer gummösen Substanz erhielten, nicht bestätigt werden[5]).

Acetaldehyd liefert in wässeriger Lösung sowohl für sich[6]) wie bei Gegenwart von Eisenchlorid[7]) Essigsäure.

Beim wasserfreien Chloral tritt die Photooxydation zugunsten einer Polymerisation (siehe S. 1022, 1025) in den Hintergrund[8]). Chloralhydrat dagegen gibt, bei Luftzutritt belichtet, Formaldehyd und Kohlensäure[9]).

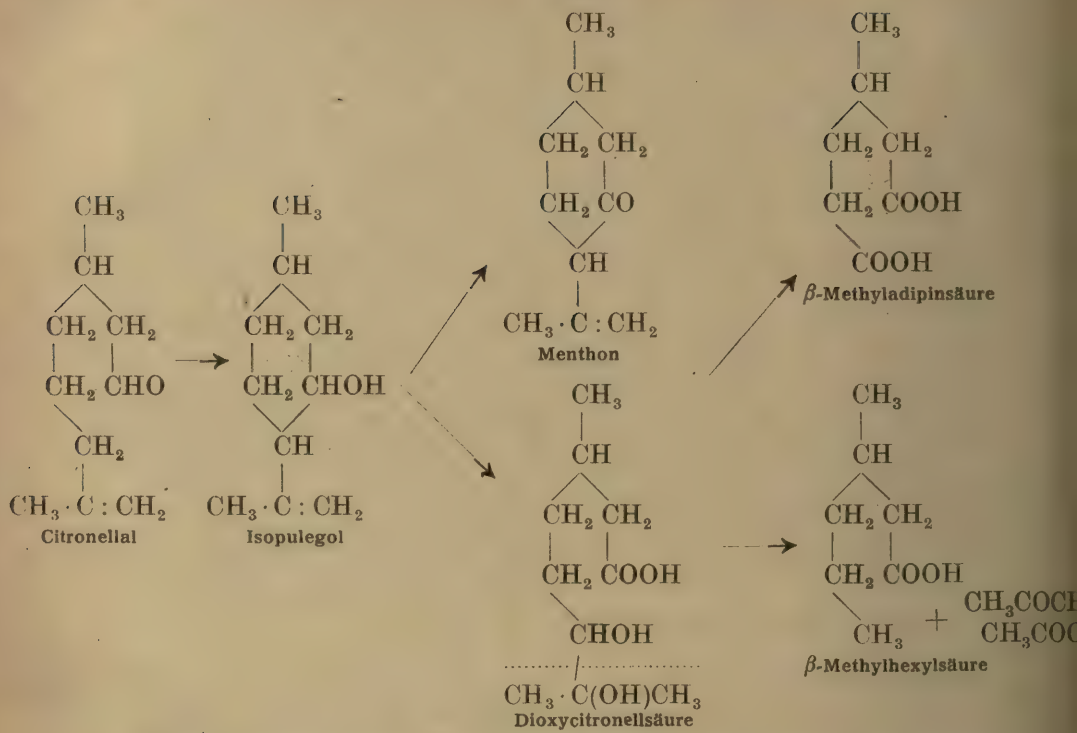
Propionaldehyd in Essigsäureanhydrid belichtet, soll Propionylperoxyd, $(CH_3CH_2CO)_2O_2$[10]), bei Abwesenheit von Sauerstoff unbestimmte ölige Produkte bilden[11]).

Isobutylaldehyd[12]) ist nur in Richtung des photolytischen Zerfalls ohne Mitwirkung von Sauerstoff untersucht worden, höhere Aldehyde der Fettreihe anscheinend auch in dieser Richtung nicht.

Citronellal[13]) bildet im Sonnenlicht unter Ringschluß Isopulegol und Menthon. Daneben entstehen Dioxycitronellsäure, β-Methyladipinsäure, β-Methylhexylsäure, Aceton und Essigsäure:

---

[1]) Pribram und Franke, M. *33*, 415; C. *1912*, II, 322; B. *44*, 1035 (1911).
[2]) Benrath, J. pr. [2], *86*, 336 (1912).
[3]) Vgl. Benrath, J. pr. [2], *86*, 336; C. *1912*, II, 1342.
[4]) G. Inghilerri, H. *71*, 105 (1911).
[5]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136.
[6]) Chastaing, A. ch. *11*, 145 (1877).
[7]) Benrath, J. pr. [2], *72*, 220 (1905), *86*, 336 (1912).
[8]) Lemoine, C. r. *93*, 514 (1881).
[9]) Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.
[10]) Jorissen und Ringer, J. pr. *72*, 173 (1905).
[11]) Franke und Pollitzer, Wien. Akad. Ber. IIb, *122*, 183 (1913).
[12]) Franke und Pollitzer, l. c.
[13]) E. Sernagiotto, Rnd. [5], *24*, 850; C. *1915*, II, 468.



Über Photoxydation der Aldehydgruppe vornehmlich aromatischer Verbindungen hat Suida mitgeteilt[1]), daß zunächst immer Anlagerung von O unter Steigerung von dessen Aktivität eintritt. Das entstandene Peroxyd kann dann unter Heranziehung einer zweiten unveränderten Molekel in die nächst höhere, stabile, gegebenenfalls wieder anlagerungsfähige Oxydationsstufe übergehen. Aus Benzaldehyd erhielt man bei tiefer Temperatur Benzoylhydroperoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur Benzoësäure, aus o-Nitrobenzaldehyd o-Nitrobenzoësäure[2]), während ohne Mitwirkung von Luft oder Sauerstoff Umlagerung zu o-Nitrosobenzoësäure (siehe Photomerisationen, S. 1015ff.) erfolgt.

Methyl- und Äthyl-vanillin, $C_6H_3(OR)_2CHO(1:2:4)$ in Benzol, Toluol usw. werden zu den entsprechenden Carbonsäuren photoxydiert[3]), während Vanillin Dehydrodivanillin liefert. (S. S. 967.)

Krystallinisches und namentlich geschmolzenes Piperonal (Heliotropin) färbt sich auch in reinstem Zustande im Licht bald gelb bis braun. Die Lösung ist besonders bei Zutritt von Sauerstoff empfindlich[4]).

Nach Kailan[5]) wird p-, m- und o-Nitrobenzaldehyd von den ultravioletten Strahlen der Quecksilberdampflampe, der letztgenannte am stärksten, oxydiert, desgleichen Benzaldehyd[6]), der bei Besonnung ohne Katalysator Benzoë- und Ameisensäure bildet[7]).

[1]) H. Suida, M. *33*, 1173; C. *1913*, I, 917.
[2]) A. Kailan, Wien. Akad. Ber. *121*, 1329 (1912).
[3]) E. Puxeddu, Rnd. [5] *20*, II, 717; C. *1912*, I, 724.
[4]) Ber. Schimmel & Co., *1904*, S. 132. — Gildemeister-Hofmann, Die ätherischen Öle, II. Aufl., S. 448 (1910). [5]) A. Kailan, Ch. Z. *1912*, 1031.
[6]) A. Kailan, l. c.
[7]) Ciamician und Silber, nach E. Valentas Referat, Ch. Z. *1921*, 711.

Terephtalaldehyd, $C_6H_4(CHO)_2$ (1 : 4), bleibt in fester Form wie in Benzollösung, auch in Berührung der Lösung mit Luft, monatelang fast unverändert, während Belichtung der Benzollösung durch Sonnenlicht, aber auch schon durch diffuses Tageslicht zu Terephtalaldehydsäure und Terephtalsäure (Mengenverhältnis 2 : 1) führt, die sich nach wenigen Stunden ausscheiden.

Die Photoxydation des Terephtalaldehyds wird nach Suidas Befunden fast nur durch das ultraviolette Licht, nur zum geringsten Teil durch die „aktinischen" blauen und violetten Strahlen, schwach aber auch schon durch langwellige, rote und gelbe Strahlen hervorgerufen[1]).

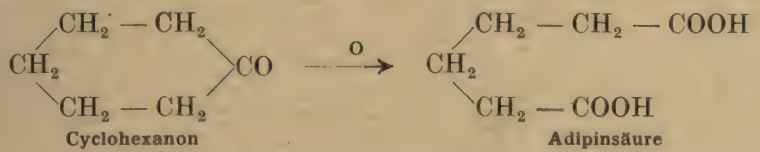
Im Lichte erfolgende Additions- und Kondensationsreaktionen der Aldehyde sind unter „Kernkondensationen" besprochen (S. 1003).

4. Ketone und Chinone.

Aceton photoxydiert sich bei Gegenwart verdünnter Salpetersäure und von Ferrinitrat zu Formaldehyd und Essigsäure[2]). Die rein photolytische Zersetzung ist S. 974 unter „Photolysen" besprochen.

Methyläthylketon[3]) bildet Essigsäure, daneben Äthan und eine ölige Substanz, verfällt also unter den studierten Bedingungen nur einer Photohydrolyse (siehe S. 970). Methylisobutylketon und Mesityloxyd sollen fast unverändert bleiben[4]).

Die Umwandlung des Cyclohexanons in Capron- und Adipinsäure ist ihres stark photolytischen Charakters wegen unter „Photolysen" (S. 970) besprochen. Doch ist hier zu erwähnen, daß bei der Bildung der letztgenannten Säure eine Photoxydation mit ins Spiel kommt:



Cyclohexanon — Adipinsäure

Ähnlich liegt es teilweise mit dem o- und p-Methylcyclohexanon und ihrem Übergang in Adipinsäure (S. 970) bzw. Pimelinsäure sowie mit dem Dihydrocarvon (S. 971[5])).

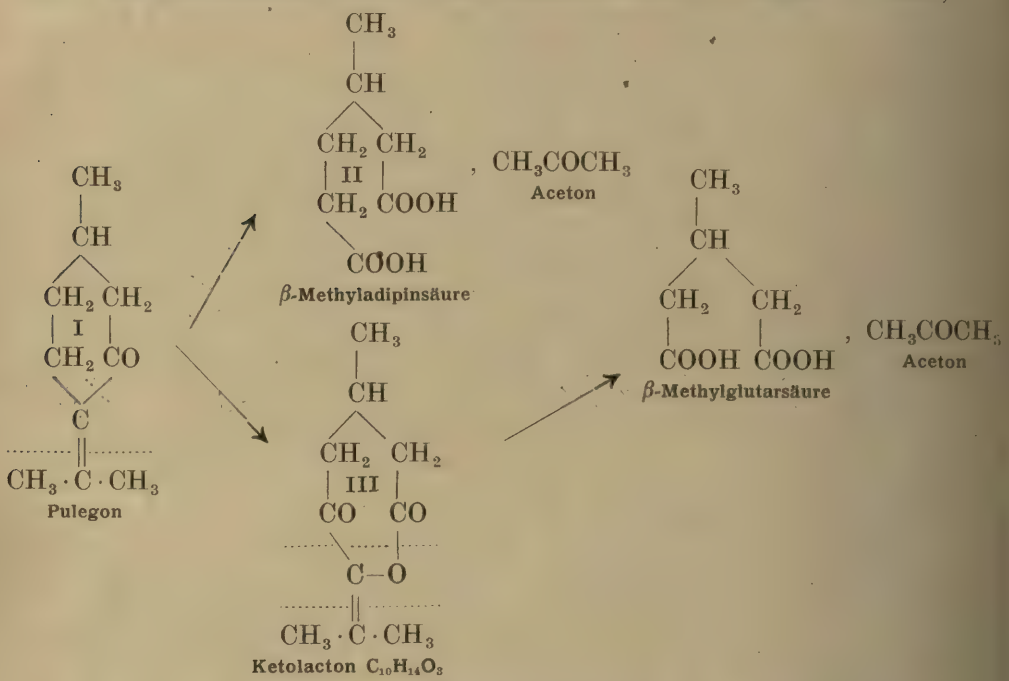
Methylheptenon ergab an der Sonne Aceton, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Lävulinsäure und ein Öl, das vielleicht das Ketonglykol $(CH_3)_2C(OH)CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$ und teilweise vielleicht ein Oxydiketon $(CH_3)_2C(OH)COCH_2CH_2 \cdot COCH_3$ enthielt. Der Zerfall entspricht somit wohl dem Schema[6]):

$$\underset{\text{Methylheptenon}}{(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3} \rightarrow \underset{\text{Ketonglykol}}{(CH_3)_2C(OH)CH(OH)CH_2CH_2 \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow$$

$$\underset{\text{Oxydiketon}}{(CH_3)_2C(OH)COCH_2CH_2CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Aceton}}{CH_3COCH_3}, \quad \underset{\text{Lävulinsäure}}{COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2COCH_3}.$$

[1]) H. Suida, M. *33*, 1173; C. *1913*, I, 1917.
[2]) Benrath, J. pr. *86*, 336 (1912).
[3]) Ciamician und Silber, B. *40*, 2415 (1907); C. *1907*, II, 215; A. ch. [8], *16*, 474 (1909).
[4]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1340; C. *1910*, II, 81.
[5]) Literaturangaben siehe Seite 971.
[6]) Ciamician und Silber, B. *46*, 3077; C. *1913*, II, 1917.

Die Photoxydation von Pulegon am Sonnenlicht führt zur Entstehung von Aceton, β-Methyladipinsäure und einem ungesättigten Ketolacton $C_{10}H_{14}O_3$, das bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Aceton und β-Methylglutarsäure liefert und wahrscheinlich die Formel III hat[1]).



Auch viele Chinone sind photoxydabel, so der Prototyp der ganzen Klasse, das Chinon selbst. Die Umsetzungsprodukte sind bis jetzt noch nicht charakterisiert. Vornehmlich tritt aber bei den Chinonen die Fähigkeit hervor, im Lichte selbst als Oxydationsmittel, so namentlich auf Alkohole, wirken zu können, wobei sie ihrerseits eine Reduktion, sei es zu Hydrochinon, sei es zu Chinhydron, erleiden. In alkalischer Lösung absorbiert Chinon bekanntlich schon im Dunkeln Sauerstoff, um Tannomelansäure zu erzeugen.

Phenanthrenchinon läßt sich zu Diphensäure photoxydieren[2]):

Es vollzieht sich somit dieselbe oxydative Ringsprengung, die Fittig und Ostermayer sowie Anschütz und seine Schüler durch Chromsäure bewirken konnten.

Im übrigen treten bei den Ketonen namentlich der aromatischen Reihe wie beim Acetophenon, Benzophenon, sobald sie zusammen mit geeigneten Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Amylen usw. belichtet werden, vornehmlich Kondensations- bzw. Additions-Reaktionen auf, die an anderer Stelle zu besprechen sind (S. 1003, 1004).

[1]) Sernagiotto, Rnd. [5], *24*, I, 1065; C. *1916*, I, 1147.
[2]) Benrath und Meyer, B. *45*, 2707 (1912).

5. Organische Säuren.

a) Einbasische Säuren der Fettreihe.

Von einbasischen, aliphatischen Säuren zeigt die Ameisensäure sich im Tages- und auch im Sonnenlicht bei Abwesenheit von Katalysatoren verhältnismäßig beständig, während sie, durch Photohydrolyse des Chloroforms mit Hilfe von Eisenchlorid an der Quarzlampe erzeugt, weiter zerfällt[1]). Bei Gegenwart von Ferrinitrat und verdünnter Salpetersäure belichtet, bildet sie CO_2, während die Salpetersäure bis zu NH_2OH und NH_3 reduziert wird[2]). Ultraviolettbestrahlung zersetzt auch die katalysatorfreie Säure rasch[3]) und zwar in CO_2, CO, CH_4 und H_2. Die längeren ultravioletten Strahlen zersetzen in CO und H_2O, die kürzeren in CO_2 und H_2[4]).

Die Essigsäure, im Quarztiegel, ohne jeden Zusatz belichtet, zeigt eine erhebliche Abnahme ihrer Acidität, was auf teilweise Zersetzung deutet[5]). Bei Gegenwart von ½—1% Uransalz liefert wässerige Essigsäure Glyoxalsäure[6]), oxydiert sich mithin. Trichloressigsäure zerfällt unter der Wirkung von Quarzlicht und Eisensalz in CO_2 und Chloroform, während Mono- und Di-chloressigsäure photohydrolytisch gespalten werden[7]) (siehe unter Photohydrolysen, S. 968), d. h. Glykol- bzw. Glyoxylsäure liefern. Belichtung benzolischer Chloressigsäure ergab Fumarsäure, Glykolid und Polyglykolid[8]). Buttersäure zerfällt bei Gegenwart von Uranylnitrat in ihrer Lösung in CO_2 und Propan[9]). Glykolsäure bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in fast vollständig verlaufender Reaktion in CO_2 und Formaldehyd[10]):

$$CH_2OH \cdot COOH \xrightarrow{O} H_2O,\ CO_2,\ CH_2O.$$

Wässerige Glykolsäure liefert bei Gegenwart von Eisenalaun belichtet Glyoxylsäure und Formaldehyd[11]).

Bei letzterem Vorgang handelt es sich offenbar um eine durch Licht katalysierte Oxydation, bei welcher der Verbrauch von Sauerstoff nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt. Da die strenge Erfüllung des wie oben erweiterten Begriffs „Photolyse" nur in den Fällen gegeben ist, in denen der Zerfall eines belichteten Stoffes ohne Zufuhr eines Reagenzes — wenn auch unter dem Einflusse eines Katalysators — vor sich geht, so gehört diese wie unten folgende ähnliche Reaktionen in die Gruppe der Photoxydationen. Ganz analog ist der im Licht bei Gegenwart von Ferri-[12]) oder Uransalz[13]), aber auch ohne jeden Zusatz[14]) eintretende Zerfall der Milchsäure in CO_2,

---

[1]) A. Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584; siehe auch J. pr. *84*, 324; C. *1911*, II, 1043. [2]) A. Benrath, l. c.

[3]) H. Thiele, B. *40*, 4914; C. *1908*, I, 508.

[4]) D. Berthelot und Gaudechon, Sitz.-Ber. der Acad. des sciences, Paris, vom 16. Juli 1912; Ch. Z. 1912, S. 1329.

[5]) Kailan, M. *34*, 1209; C. *1913*, II, 1017. — Bei Gegenwart von Sauerstoff in Wasser belichtet, soll Essigsäure Anzeichen von Ameisensäure geben. Ciamician und Silber, B. *47*, 640; Rnd. [5], *23*, I, 113; C. *1914*, I, 1247.

[6]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 308 (1908). [7]) A. Benrath, l. c.

[8]) Euler, B. *49*, 1366 (1916). [9]) G. Wisbar, A. *262*, 232 (1891).

[10]) Ciamician und Silber, l. c. [11]) Benrath, J. pr. *96*, 190 (1918).

[12]) A. Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.

[13]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305; C. *1908*, II, 1485.

[14]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136.

Acetaldehyd und Essigsäure, wobei vermutlich Brenztraubensäure die Zwischenstufe bildet, aufzufassen[1]):

$$CH_3CHOH \cdot COOH \xrightarrow{O} H_2O + CH_3CO \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH.$$

Nach Neuberg[2]) bleibt Milchsäure ohne jeden Katalysator selbst bei 19tägiger Belichtung unverändert, was von Ganassini[3]) bestritten wird, auch dem Befund von Ciamician und Silber nicht entspricht, wonach Besonnung Acetaldehyd und CO_2 bildet[4]).

Die Zersetzung der Lävulinsäure[5]) wurde unter „Photohydrolysen" bereits erwähnt (S. 972).

Glycerinsäure, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH$, liefert CO_2, Formaldehyd und einen mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon bildenden Rückstand[6]).

Aus Ölsäure bilden sich hauptsächlich Ameisensäure, daneben Nonylsäure und deren niedere Homologe, Azelainsäure nebst höheren Homologen, Dioxystearinsäure und wenig einer weißen, voluminösen Masse[7]).

α-Aminosäuren und Oxyaminosäuren gehen bei Gegenwart von Uransalzen unter Loslösung von NH_3 in um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehyde über, Aminodicarbonsäuren in Aldehydsäuren[8]).

b) Mehrbasische Säuren der Fettreihe.

Unter den aliphatischen ist die Oxalsäure vorab zu betrachten. Im Quarztiegel ohne jeden Zusatz belichtet, zeigt sie bei nachfolgender Titration erhebliche Abnahme des Alkaliverbrauchs, mithin teilweise Zersetzung[9]). Sowohl fest wie gelöst wird sie nach D. Berthelot unter primärer Spaltung in CO_2 und Ameisensäure photolysiert[10]). Letztere zerfällt dann weiter wie oben (S. 989). Konzentriertere Lösungen sind im Tageslichte jahrelang[11]), verdünnte nur im Dunkeln längere Zeit haltbar[12]). Bei vollständigem Ausschluß von Sauerstoff sollen alle reinen, wässerigen Oxalsäurelösungen lichtbeständig[13]), bei solchem von Licht luftbeständig sein[14]).

---

[1]) A. Benrath, l. c. — 9 g Milchsäure in 640 ccm 2,5%igen Bromwassers 48 Stunden lang belichtet, enthielten ca. 35% Brenztraubensäure (Ciusa und Piergallini, Rnd. [5], *23*, I, 821; C. *1914*, II, 1099). [2]) C. Neuberg, Bi. Z. *39*, 158 (1912).

[3]) D. Ganassini, Giorn. Pharm. Chim. *61*, 540 (1912).

[4]) Ciamician und Silber, Ch. Z. *1921*, 711 (Ref. v. E. Valenta).

[5]) Ciamician und Silber, B. *40*, 2415 (1907); C. *1907*, II, 215.

[6]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640 (1914); Rnd. [5] *23*, I, 113; C. *1914*, I, 247. [7]) Ciamician und Silber, l. c.

[8]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 305 (1908); C. *1908*, II, 1485. Hier siehe auch über die photolytische Umwandlung gepaarter Phosphorsäuren. — Siehe auch Neuberg, Bi. Z. *27*, 271 (1910). [9]) A. Kailan, M. *34*, 1209; C. *1913*, II, 1017.

[10]) D. Berthelot, C. r. *158*, 1791 (1914).

[11]) Vgl. G. Bizio, Z. f. Ch. *6*, 52 (1870); Fr. *9*, 162 (1870); *41*, 160 (1902). Nach H. Kunz-Krause, Ar. *255*, 549 (1917), wird ein sorgfältiger Lichtschutz der wässerigen Oxalsäurelösung durch Aufbewahrung in edelgrünem Glase gewährleistet. — Siehe auch Kunz-Krause, Ap. *18*, 11 (1903). — Kunz-Krause und P. Manicke, B. phrm. *32*, 209 (1922).

[12]) S. a. Neubauer, Fr. *1870*, 392, sowie P. C. H. *39*, 818 (1898).

[13]) A. Richardson, Soc. *1*, 450 (1894), *65*, 540 (1912); Z. ph. C. *31*, 142 (1899); B. R. *27*, 496 (1894).

[14]) Trommsdorf und Wittstein, Fr. *1*, 495 (1862), *9*, 162 (1870); *41*, 160 (1902).

Berücksichtigt man, daß kurzwelliges Licht den Luftsauerstoff vorübergehend in atomaren Zustand zu bringen vermag, atomarer Sauerstoff aber Oxalsäure in folgender Weise angreift,

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = 2\,CO_2 + H_2O.$$

so ergibt sich die zersetzende Wirkung von Luft im Verein mit Licht auf die Säure ohne weiteres und als nicht an die Zwischenbildung von Ameisensäure geknüpft.

Eine zersetzende bzw. Zersetzung beschleunigende Wirkung auf Oxalsäure zeigen manche Schwermetalle als mineralsaure Salze wie auch als Oxalate selbst. Nach Döbereiner[1]) geht Ferrioxalatlösung im Licht in Ferrooxalat und CO_2,

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}_3 Fe_2 = 2 \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} > Fe + 2\,CO_2,$$

unter Wasser belichtetes Silberoxalat in Silber und Kohlendioxyd über. und er fand auch die im Lichte zersetzende Wirkung von Platinchlorid und Iridiumsalmiak[2]), Pelletier[3]) die des Goldchlorids. Als einer der frühesten entdeckte Ebelmen[4]) die Umwandlung des oxalsauren Uranoxyds im Sonnenlichte in wechselnde Mengen von CO und CO_2 usw. Planche[5]) beobachtete die photochemische Bildung von Calomel aus einer Mischung von Ammoniumoxalat mit Mercurichlorid, d. h. aus Mercurioxalat, und schuf damit die Grundlage für Eders[6]) Quecksilberoxalat-Aktinometer, mit welchem das aus der Oxalsäure entwickelte CO_2 bzw. die entstehende Calomelmenge behufs Messung der Lichtwirkung ermittelt wird:

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = 2\,HgCl + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Niépce de St. Victor und Corvisart[7]) fanden, daß belichtete Oxalsäurelösung schneller als unbelichtete Goldchlorid reduziert und daß eine 4%ige, 1% Uranylnitrat enthaltende Oxalsäurelösung beim Zutritt von Licht selbst des bedeckten Tageshimmels und bei 0° sofort Kohlenoxydblasen entwickelt, während sie im Dunkeln selbst beim Sieden unverändert bleibt. Seekamp, der die Sonne Uruguays 1% Uranyl-nitrat oder -oxalat enthaltende 5%ige Oxalsäurelösungen zersetzen ließ, bestätigte dies mit der

---

[1]) Döbereiner, Schweiggers J. *62*, 90. — Siehe auch Draper, Phil. M. *1857*, 161; D. *146*, 29 (1858), der den analogen Zerfall des Ferribioxalats aktinometrisch benutzte. [2]) Döbereiner, Gm. *1*, 825 (1848).

[3]) Pelletier, Gm. *1*, 825 (1848).

[4]) Ebelmen, A. ch. [3], V, 189; A. *43*, 294 (1842).

[5]) Planche, Journ. de Pharm. *1*, 62 (1842); vgl. Gm. *1*, 825 (1848).

[6]) Eder, Wien. Akad. Ber. [2], *80*, 636 (1879). — Vgl. Fowler, J. *1859*, 32.

[7]) Niépce de St. Victor und Corvisart, C. r., Sept. *1859*, 21; A. *113*, 114 (1860). — Nach Mathews und Dewey, C. *1913*, I, 1908, ist bei Abwesenheit von Uransalzen- bzw. Uranoxyd, das nach Niépce und Corvisart ebenso wirkt, die Zersetzung der Oxalsäure durch Licht sehr gering und nach Boll, C. r. *156*, 1891; C. *1913*, II, 577, wirkt das Licht nur beschleunigend auf die Uranylnitratphotolyse der Oxalsäure, bei welcher Säure die zersetzende Wirkung des Uranylnitrats am stärksten auftreten soll (Landau, C. r. *156*, 1894; C. *1913*, II, 577).

Einschränkung, das entwickelte Gas sei nicht Kohlenoxyd, sondern ein Gemenge von 57,1% CO_2 und 42,9% CO[1]).

Cobaltioxalat ist nur innerhalb der zweiten Absorptionsbande (Max. 426 μμ) lichtempfänglich unter Reduktion zu unlöslichem Cobaltosalz[2]).

Über die Reaktionen der Oxalsäure mit Jodsäure[3]), Überjodsäure[4]), Ferrichlorid[5]), Chromichlorid[6]), Platinschwamm[7]), Kohlepulver[7]) usw. im Licht vergleiche man die Originalliteratur.

Wie wir sahen, sind alle diese lichtchemischen Zersetzungen der Oxalsäure und Oxalate auf die Mitwirkung von Sauerstoff angewiesen, mithin als Photoxydationen zu betrachten, abgesehen von dem von Berthelot beobachteten photolytischen Zerfall in Ameisensäure und CO_2.

Wie die Oxalsäure, so zeigt auch die Malonsäure ohne jeden Zusatz im Quarztiegel belichtet beträchtliche Abnahme ihrer Acidität[8]). In Wasser bei Gegenwart von Sauerstoff belichtet, zerfällt sie in Essig- und Kohlensäure[9]), wird aber im allgemeinen gleich den höheren Homologen der Oxalsäure von Sauerstoff im Lichte nur wenig angegriffen (Ciamician und Silber[10])). Katalysatoren der uns von der Zersetzung der Oxalsäure her bekannten Art wirken auch hier beschleunigend auf die Zersetzung, obwohl die Oxalsäure eine besonders große Empfindlichkeit erkennen läßt.

Ohne Katalysator besonnte Bernsteinsäure-Lösung entwickelt CO_2 neben Aldehyd, Essig- und vielleicht auch Propionsäure[11]). 5%ige wässerige mit 1% Uranoxydsuccinat versetzte Bernsteinsäure färbt sich im Sonnenlichte bald grün unter Ausscheidung eines grünen Pulvers von bernsteinsaurem Uranyl und Bildung von Propionsäure[12]). Letzteres deutet zwar nicht auf Photoxydation und entspricht einer einfachen Photolyse. Die Einwirkung des Sauerstoffes ist aber doch bei dieser Zersetzung offenbar irgendwie ins Spiel gekommen.

In Wasser mit Sauerstoff belichtet, gibt sie CO_2, Acetaldehyd, Essigsäure, vielleicht auch Propionsäure, und anderes[13]).

Fumar- und Maleinsäure erleiden keine Photolyse, sondern Konfigurationswechsel (siehe Abschnitt „Photomerisationen", S. 1009ff.). Bei Gegenwart von Uransalz entstehen aber Fehlingsche Lösung in der Wärme reduzierende Produkte[14]).

Brenzweinsäure bleibt beim Belichten für sich fast unverändert[15]),

---

[1]) W. Seekamp, A. *122*, 113 (1862). — Über die Photoxydation des Uranyloxalats (und des Uranylacetats) vergleiche man noch Neuberg, Bi. Z. *13*, 305; C. *1908*, II, 1485; Fay, Am. *18*, 269; L. Bruner und Kozak, Z. El. *17*, 354; C. *1911*, II, 196; E. Bauer, H. c. A. *1*, 186; C. *1919*, I, 982; Staechelin, Z. ph. C. *94*, 542; C. *1920*, III, 294, und besonders E. Bauer und A. Rebmann, H. c. A. *5*, 221; C. *1922*, I, 1102. [2]) Brunelt, Z. El. *23*, 336 (1917).

[3]) Benckiser, A. Chem. Pharm. *17*, 258 (1836). — Lemoine, C. r. *173*, 192; C. *1921*, III, 1190. — Kunz-Krause und P. Manicke, B. phrm. *32*, 214 (1922).

[4]) Benckiser, l. c.

[5]) Lemoine, A. ch. [6], *1*, 432 (1895). — Kunz-Krause und Manicke, l. c.

[6]) Kunz-Krause und Manicke, l. c. [7]) Benckiser, l. c.

[8]) A. Kailan, M. *34*, 4209; C. *1913*, II, 1017.

[9]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640; C. *1914*, I, 1247.

[10]) l. c. [11]) l. c. [12]) W. Seekamp, A. *133*, 253 (1865).

[13]) Ciamician und Silber, l. c. [14]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 308 (1908).

[15]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640; Rnd. [5], *23*, I, 113; C. *1914*, I, 1247.

bei Gegenwart von Uransalz liefert sie aber CO_2 und Buttersäure[1]), keine Isobuttersäure[2]). Der Zerfall muß also folgendem Schema entsprechen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad | \\ CH_2-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3-CH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_2-COOH \end{array} + CO_2.$$

Da, wie bereits erwähnt, normale Buttersäure ihrerseits durch Belichtung in CO_2 und Propan gespalten wird, so tritt auch Kohlenwasserstoff auf[3]).

Glutarsäure mit Uransalz liefert nach Seekamp ebenfalls Buttersäure[4]).

Äpfelsäure gibt bei Zugabe von Ferrisalz im Sonnenlichte CO_2 und Aldehyd[5]), in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Eisenalaun belichtet, Form- und Acetaldehyd[6]). In Berührung mit Sauerstoff, aber ohne Überträger, belichtet, lieferte sie CO_2, Ameisen- und Essigsäure, Acet- und Formaldehyd, außerdem nichtflüchtige Produkte[7]). Übrigens verliert sie an Acidität schon erheblich bei Belichtung ohne irgendeinen Zusatz im Quarztiegel[8]). Siehe auch Neuberg (Gegenwart von Uransalz[9])).

Weinsäure mit Ferrisalzzugabe spaltet im Licht CO_2 ab[10]), mit Ferrinitrat belichtet gibt sie CO_2 und Oxalsäure[11]) (deren weiteren Zerfall man vermuten sollte), mit Eisenalaun in wässeriger Lösung als Zwischenprodukte Glyoxalcarbon- und Glyoxalsäure, als Endprodukte CO_2, Glyoxal und Formaldehyd[12]). In Berührung mit Sauerstoff besonnt läßt sie CO_2, Ameisensäure und zwei andere, mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon und Oxybrenztraubensäureosazon bildende Stoffe entstehen[13]). Mit Bromwasser belichtet gibt sie Formylglyoxylsäure[14]). Im Quarztiegel für sich belichtet verhält sie sich wie Äpfelsäure[15]). Uransalzbeigabe zur wässerigen Lösung läßt d-Weinsäure Glyoxal und Ketosäuren entstehen[16]).

Citronensäure bei Gegenwart von Ferrisalz besonnt, gibt Aceton und CO_2[17]), bei Anwendung von Eisenalaun außerdem etwas Formaldehyd[18]) und die erstgenannten Stoffe auch bei der Besonnung in Berührung mit Sauerstoff ohne Überträger[19]). Besonders empfindlich ist die schon von Cloëz[20]) in dieser Richtung untersuchte Säure gegen Bromwasser bei Gegen-

[1]) W. Seekamp, A. *133*, 253 (1865). [2]) G. Wisbar, A. *262*, 232 (1891).
[3]) G. Wisbar, l. c.
[4]) W. Seekamp, l. c. — Vgl. Neuberg, Bi. Z. *13*, 313 (1908).
[5]) A. Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584. — Wählt man als Überträger Ferrinitrat, so erhält man CO_2 und Glyoxal: Benrath, J. pr. [2], *86*, 336; C. *1912*, II, 1342. [6]) Benrath, J. pr. [2], *96*, 190 (1918).
[7]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136.
[8]) Kailan, M. *34*, 1209; C. *1913*, II, 1017.
[9]) Neuberg, Bi. Z. *13*, 308 (1908).
[10]) Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.
[11]) Benrath, J. pr. [2], *86*, 336; C. *1912*, II, 1342.
[12]) Benrath, J. pr. *96*, 190 (1918).
[13]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136.
[14]) Ciusa und Piergallini, C. *1914*, II, 1099.
[15]) Kailan, l. c. [16]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 308 (1908).
[17]) A. Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584.
[18]) Benrath, J. pr. [2], *96*, 190 (1918).
[19]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136.
[20]) Cloëz, Jb. von Kopp und Will, *1861*, S. 369, 370.

wart von Licht. Während nach Cloëz Chlor und Brom im direkten Sonnenlichte auf citronensaures Alkali nicht einwirken, und Brom sogar bei 100° nicht auf Citronensäure[1]), genügt nach Ciusa und Piergallini[2]) ein Sonnenstrahl, um in der mit Bromwasser versetzten Citronensäurelösung eine augenblickliche Trübung und Bildung eines weißen krystallinischen Niederschlages von Pentabromaceton zu verursachen. Im Dunkeln erscheinen dagegen erst nach 2 Monaten die ersten Krystalle. Das Licht wirkt also nur beschleunigend. Mit Chlor entsteht unter ähnlichen Bedingungen Hexachloraceton. — Uransalz führt zu einer Fehlingschen Lösung reduzierenden Substanz[3]).

Aus Brenzschleimsäure in Berührung mit Sauerstoff erzeugt das Sonnenlicht CO_2, Ameisensäure und den Halbaldehyd der Maleïnsäure HOOC·CH:CH·CHO[4]), daneben CO_2 und Ameisensäure.

Zuckersäure, $HOOC\cdot(CHOH)_4COOH$, zerfällt zu einem kleinen Teil, d. h. sehr langsam, schon im Dunkeln zu CO_2, Formaldehyd und einem Rückstand. Belichtung beschleunigt diese Zersetzung[5]). Bei Gegenwart von Uransalz belichtet, gibt d-Zuckersäurelösung Weinsäuredialdehyd (?) und Ketonsäuren[6]).

Von

c) Aromatischen und hydroaromatischen Säuren

ergab eine 16 Tage lang der Berliner Junisonne ausgesetzte Lösung von 18 g Benzoësäure in 4—5 l Wasser mit einer konzentrierten Lösung von 60 g wasserfreiem Ferrisulfat 13% Salicylsäure. Mit Ferrosalz verläuft die Reaktion viel langsamer[7]).

Mandelsäure, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot COOH$, an der Luft besonnt, ergab CO_2, Benzaldehyd und Salicylaldehyd[8]), der wohl durch Oxydation des Benzaldehyds analog dem bei der Benzoësäure beobachteten Vorgang entstanden sein muß. In Bromwasser der Sonne ausgesetzt, lieferte die Mandelsäure CO_2, Benzaldehyd ziemlich viel Benzoësäure und Phenylglyoxylsäure[9]):

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5CHOH\cdot COOH} \rightarrow C_6H_5CHO,\ \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH},\ \underset{\text{Phenylglyoxylsäure}}{C_6H_5CO\cdot COOH} + CO_2$$

Benrath erhielt aus der bei Gegenwart von Eisensalz belichteten Säure Benzaldehyd[10]).

α-Phenylmilchsäure, $CH_3CH(C_6H_5)OHCOOH$, zerfällt mit Licht und Eisensalz in CO_2 und Acetophenon[11]).

Bei der Zimtsäure tritt die Zersetzung oder Photooxydation zu Benzaldehyd, Benzoë- und Ameisensäure[12]) — in den Hintergrund zugunsten

[1]) Cloëz, l. c.

[2]) R. Ciusa und A. Piergallini, Rnd. [5], *23*, I, 821; C. *1914*, II, 1099. — Siehe auch Ciusa und Milani, Rnd. [5], *20*, I, 76; C. *1911*, II, 666.

[3]) Neuberg, l. c.

[4]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558; C, *1913*. II. 136. — Vgl. Fecht, B. *38*, 1272; C. *1905*, I, 1367.

[5]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640; Rnd. [5], *23*, I, 113; C. *1914*. I. 247.

[6]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 308 (1908).

[7]) Neuberg, Bi. Z. *27*, 271; C. *1910*, II, 1051.

[8]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558; C. *1913*, II, 136.

[9]) R. Ciusa und A. Piergallini, Rnd. [5], *23*, I, 821; C. *1914*, II, 1099.

[10]) Benrath, A. *382*, 222; C. *1911*, II, 584. [11]) Benrath, l. c.

[12]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558; C. *1913*. II. 136.

der Isomerisierung und Dimerisierung zu Truxill- und Truxinsäuren (siehe unter Photomerisationen S. 1027). Hier muß auf die Originalliteratur, namentlich auf Arbeiten von Stobbe, Stoermer und de Jong, die im folgenden Abschnitt besprochen sind, verwiesen werden.

Photooxydabel sind dagegen, während ihre Polymerisierbarkeit zurücktritt, die Cinnamylidenessigsäuren, $C_6H_5 : CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, und deren α-Phenylderivat samt ihren Estern und weniger leicht ihre Natrium- usw. Salze[1]) während die Cinnamylidenmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$, und die α-Methylcinnamylidenessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3)COOH$, mehr zur Polymerisierung als zur Zersetzung im Lichte neigen[2]).

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4COOH$, an der Luft belichtet, liefert Hydrochinon und in viel größerer Menge Protocatechusäure[3]).

o-Nitrosobenzoësäure, die am bequemsten durch Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd dargestellt wird, bleibt ihrerseits im Lichte unverändert[4]). In Paraldehydlösung aber wird sie durch blauviolette Strahlen — rote wirken nicht — in eine Verbindung $C_9H_7O_3N$ verwandelt[5]).

d-Camphersäure (1 : 150 H_2O) entwickelt mit Uransalz belichtet an Thujon und Menthon erinnernden Geruch. Es scheidet sich beim Stehen ein grünes Salz aus. Beim Abdestillieren geht der riechende Stoff in Öltröpfchen über, die sich aus dem mit Ammonsulfat gesättigten Destillat als Schicht absetzen[6]).

Über das Verhalten von d-Gluconsäure, d-l-Milchsäure, Urochloralsäure, Phenol- und Menthol-glucuronsäure, Glykokoll, Alanin, Leucin, Serin, Isoserin, Cystin, Tyrosin, Phenylaminoessig-, Asparagin- und Glutaminsäure bei Gegenwart von Uransalz siehe Literatur[7]).

Neuerdings hat Neuberg das photochemische Verhalten von Propion-, d,l-Glycerin-, Bernstein-, Malein-, Fumar, d-Wein- und α-Crotonsäure, außerdem von d,l-Serin und -Isoserin bei Gegenwart von Ferrosulfat in der 1 %igen, wässerigen Lösung geprüft und bei Luftzutritt in allen Fällen, z. T. sehr schnell Acetaldehydbildung festgestellt[8]).

Die Zersetzung organischer Säuren durch das Licht ist von besonderer Bedeutung im Pflanzenreich. Es ist nach Neuberg[9]) besonders bei säurereichen Pflanzen beobachtet worden, daß ihre Acidität mit dem natürlichen Wechsel der Belichtung Änderungen zeigt, und zwar handelt es sich in der Regel um eine Bildung von Säuren bei Nacht und um ein Verschwinden derselben bei Tag infolge ihrer Lichtempfindlichkeit. Diese erwerben sie durch die Gegenwart bestimmter mineralischer oder organischer Katalysa-

[1]) H. Stobbe, B. *45*, 3401 (1912). [2]) H. Stobbe, l. c.

[3]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1558 (1913); C. *1913*, II, 136. — S. E. Valentas Referat, Ch. Z. *1921*, 711.

[4]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640; Rnd. [5], *23*, I, 113; C. *1914*, I, 1247.

[5]) Ciamician und Silber, G. *32*, II, 535; B. *35*, 3593 (1902); C. *1902*, II, 1087.

[6]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 309 (1908).

[7]) C. Neuberg, Bi. Z. *13*, 310ff. (1908) — Ganassini, Giorn. Farm. Chim. *61*, 439; C. *1913*, I, 153 (Verhalten von Asparagin, Asparagin- und Glutaminsäure); *27*, 282ff. (1910). [8]) C. Neuberg, Bi. Z. *67*, 60 (1914).

[9]) C. Neuberg, Bi Z. *67*, 63 (1914).

toren, wie von Eisen-, Mangan- und Uransalzen und bestimmten organischen Chromophoren, als welche von Neuberg Anthracenderivate untersucht worden sind. Mit Hilfe solcher werden nicht nur die freien Säuren in der oben besprochenen Weise abgebaut, sondern auch ihre Salze. Neuberg hat hierüber eine ganze Anzahl von Versuchen angestellt, die abgekürzt in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind. Die genauen Angaben müssen im Original nachgesehen werden[1]). Sie zeigen, daß bei der Belichtung wässeriger Lösungen solcher Salze in ganz erheblichem Maße Alkalicarbonate gebildet werden, deren Menge durch Titration mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure festgestellt wurde. Nebenhergehende Dunkelversuche dienten zum Vergleich und zur Kontrolle. So entspricht der Zerfall des milchsauren Natriums offenbar folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COONa + O = CH_3 \cdot CHO + CO_3HNa.$$

Der des weinsauren Kalium-Natriums ist ganz analog:

$$\begin{matrix} CHOH - COONa \\ | \\ CHOH - COOK \end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + H_2O + CO_2 + CO_3NaK.$$

Die Versuche erstrecken sich auf Alkalisalzlösungen der Äpfel-, Bernstein-, Citronen-, Milch- und Weinsäure.

1,0 g Salz gelöst in 100 ccm $^1/_{00}$igem	Dauer der Belichtung	Durch die Belichtung entstandenes Mehr an n-Alkali (gegenüber der Dunkelprobe) bei				
		äpfelsaurem Kalium	bernsteinsaurem Kalium	citronensaurem Kalium	milchsaurem Natrium	weinsaurem Kalium-Natrium
Ferrosulfat	15 Tage	3,6 ccm	0,4 ccm	3,8 ccm	1,4 ccm	2,4 ccm
Ferrisulfat	18 „	3,2 „	0,8 „	2,2 „	1,6 „	2,3 „
Manganosulfat	17 „	3,6 „	0,4 „	3,8 „	1,5 „	2,4 „
Uranylsulfat	17 „	3,7 „	0,0 „	1,8 „	2,8 „	2,6 „
2,7-anthrachinondisulfosaur. Natrium	13 „	5,2 „	3,4 „	4,8 „	4,3 „	6,0 „
9,10-dichloranthracen-2,7-disulfosaur. Natr.	13 „	4,6 „	2,4 „	3,0 „	3,9 „	5,4 „

Übrigens haben D. Berthelot und Gaudechon nachgewiesen, daß auch Calciumlactat, bei Ultraviolettbestrahlung eine Zersetzung, und zwar recht weitgehender Art, zu CO_2, CO, CH_4 und H erleidet[2]).

6. Andere organische Verbindungen.

Äther[3]) liefert bei der Photoxydation bei Gegenwart von Wasser Hydroperoxyd, das nach 4tägiger Besonnung nachzuweisen war. Bei Gegenwart

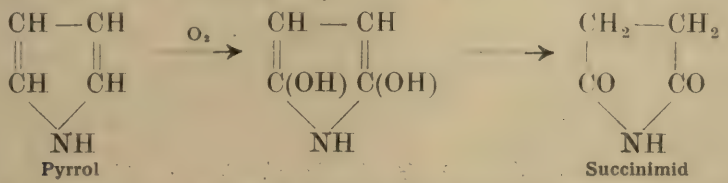
[1]) C. Neuberg, Bi. Z. *67*, 68—70 (1914).
[2]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *151*, 478; C. *1910*, II, 1285.
[3]) A. Richardson, Ch. N. *256*; C. *1890*, I, 81; *1891*, I, 20. — Siehe dagegen Dunstan und Dymond, C. *1890*, I, 1050.

von Ferrichlorid scheint er nach Benrath[1]) wie Alkohol zu wirken, also Acetaldehyd (und damit weiterhin Essigsäure) zu bilden:

$$(C_2H_5)_2O + H_2O + 2\,Fe_2Cl_6 = 2\,CH_3CHO + 4\,HCl + 4\,FeCl_2.$$

In Verbindung mit Aceton[2]), Acetophenon[3]), Benzophenon[4]) Chinon[5]) usw. ist Äther wiederholt der Lichtwirkung ausgesetzt worden. (Aus dem Aceton entstand dabei Isopropylalkohol, aus Benzophenon Benzpinakon usw.) Es wurden dabei verschiedene Additions- und Kondensationsprodukte erhalten, die teilweise eine Photoxydation des Äthers voraussetzen.

Pyrrol verwandelt sich am Sonnenlichte vollständig. Neben hochmolekularen krystallisierten Verbindungen der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_5$ und noch nicht näher bestimmten Ammonsalzen liefert es Succinimid, die Ketoform des „Pyrrolhydrochinons“[6]):



Nach einer von Plotnikow[7]) angegebenen Mitteilung Ciamician und Silbers soll Dihydrokollidindicarbonsäuremethylester sich zu Kollidindicarbonsäuremethylester photoxydieren (siehe S. 966).

Äthylquecksilberjodid, $C_2H_5 \cdot Hg \cdot J$, zerfällt bei der Belichtung unter Jodausscheidung.

2. Halogenierungen.

Sie ist an dieser Stelle nur so weit behandelt, als ihr synthetischer Charakter in den Vordergrund tritt. Reaktionen, die eine Zersetzung vorstellen oder solche als wichtigste Seite des Vorganges erscheinen lassen, derart, daß das Halogen im Reaktionsprodukt überhaupt nicht mehr enthalten ist, finden sich unter „Photolysen“. Der Fall der Citronensäure ist an beiden Stellen besprochen.

Die Photohalogenierung erfolgt entweder unter Anlagerung des Halogens an vorhandene doppelte oder dreifache Bindungen oder unter Substitution vornehmlich von Wasserstoffatomen. Chlor verdrängt gelegentlich aber auch unter dem Einfluß des Lichtes Brom- oder Jod-Atome. Bei den Substitutionen, weniger bei Additionen, vor allem am Chlor, aber auch am Brom, werden häufig Induktionsperioden beobachtet, nach deren Ablauf erst die Reaktion richtig in Gang kommt. Ganz geringe Mengen von Sauerstoff, also auch von Luft, wirken auf eine substitutive Photochlorierung namentlich aromatischer Kerne ausgeprägt hemmend, gelegentlich auch

[1]) Benrath, Lehrb. d. Phot. (Heidelberg 1912), S. 175.
[2]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1554 (1911); C. *1911*, II, 132.
[3]) Ciamician und Silber, l. c.
[4]) Ciamician und Silber, l. c. und Paterno und Chieffi, G. *40*, II, 321; C. *1911*, I, 552. [5]) Ciamician und Silber, B. *35*, 3593 (1902).
[6]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *21*, I, 619; B. *45*, 1842; C. *1912*, II, 137. [7]) Plotnikow, Lehrb. d. Phot., S. 563, 566.

als augenfällige Überträger des Halogens in die Seitenketten. Auf Brom wirkt in dieser Richtung spezifisch schon in Spuren das Ozon. Im Dunkeln setzen diese Wirkungen aus und sind deshalb an der Verschiedenheit des Verlaufes der Dunkel- und der Licht-Chlorierung mancher Benzolabkömmlinge wohl weitgehender beteiligt, als bisher in Betracht gezogen wurde.

Oxydationswirkungen der Halogene sind unter „Photoxydationen" besprochen.

a) Photochlorierung.

1. Additionsreaktionen.

Äthylen addiert im Lichte Chlor zu Äthylenchlorid, Acetylen bildet zunächst Di-, dann Tetra-Chlor-Additionsprodukt. Die Addition verläuft beim Acetylen auch schon im Dunkeln und wird durch Licht nur beschleunigt[1]).

Kohlenoxyd bildet mit Chlor im Lichte Phosgen[2]). Nach Wildermann wirkt Luft hemmend, Feuchtigkeit stark beschleunigend. Über den Zerfall des Phosgens durch ultraviolette Strahlen siehe S. 973.

Ähnlich wie CO addiert auch Schwefeldioxyd im Lichte Chlor unter Bildung von Sulfurylchlorid[3]).

Benzol liefert ohne Katalysator mit Chlor Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$[4]). Spuren von Sauerstoff wirken stark verzögernd[5]). o-Xylol verhält sich analog, liefert aber zugleich auch Substitutionsprodukte[6]).

2. Substitutionsreaktionen.

Methan geht im Tageslicht mit Chlor in Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan über unter Erzeugung von HCl. Mit 2 Raumteilen Chlor gemengt, explodiert es im direkten Sonnenlicht unter Abscheidung von Kohle nach der Gleichung[7])

$$CH_4 + 2\,Cl_2 = C + 4\,HCl$$

Di-, Tri- und Tetra-Chlormethan sind für ultraviolette Strahlen mit Ausnahme solcher sehr kleiner Wellenlänge durchlässig[8]). (Schon 1% CS_2 erzeugt jedoch charakteristische Absorptionsbande.)

Dimethylcarbonat kann an der Osramhalbwattlampe zu Hexachlormethylcarbonat, Ameisensäuremethylester zu Chlorameisensäuremethylester und Ameisensäurechlormethylester chloriert werden[9]).

Propan mit Chlor belichtet liefert Propylchlorid[10]), Formaldehyd

[1]) Römer, A. *233*, 172 (1886). — Lidholm, Fr. P. 358146, Engl. P. 22094. Am. P. 831725 (Darst. v. Tetrachloräthan).

[2]) Davy, Phil. Franc. *30*, 144 (1812). — Schiel, A. Spl. *2*, 311 (1862—63). — Wilm und Wischin, A. *147*, 150 (1868). — Meyer-Wildermann, Z. ph. C. *42*, 257 (1903). — Dyson und Harden, Soc. *83*, 201 (1903). — F. Weigert, A. Phys. *24*, 55 (1907). — A. Coehn und Becker, B. *43*, 130 (1910). — Siehe auch Bodenstein und Dunant, Z. ph. C. *61*, 437 (1908).

[3]) Melsens, C. r. *76*, 92 (1873). [4]) Slator, Z. ph. C. *45*, 553 (1903).

[5]) Luther und Goldberg, Z. w. P. *4*, 61 (1906); Z. ph. C. *56*, 43 (1906).

[6]) K. Radziewanowski und J. Schramm, Anz. Akad. d. Wiss. Krak. 1898.

[7]) Richter-Anschütz, Org. Ch. I, 11. Aufl., S. 86.

[8]) L. Massol und Faucon, C. r. *159*, 314; C. *1915*, I, 1157.

[9]) Farb.-Fabr. vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R. P. 297933; C. *1921*, II, 803.

[10]) Römer, A. *233*, 172 (1886).

Phosgen[1]). Blausäure Chlorcyan, während in Chloroformlösung Cyanurtrichlorid entsteht und in Wasser komplizierte Zersetzung zu CO, CO_2 und NH_3 stattfindet (Abegg). Auf Alkohol wirkt Chlor im Dunkeln viel schwächer ein als im Tageslicht, wie Kohlmann[2]) anläßlich der Chloralbereitung fand. Unter den Sonnenstrahlen verlief die Chlorierung gelegentlich sogar unter Entflammung.

Citronensäure mit Chlorwasser belichtet geht in Perchloraceton über: $C_6H_8O_7 + 7\,Cl_2 = Cl_3C \cdot COCCl_3 + 8\,HCl + 3\,CO_2$, siehe auch S. 1001.

Eisessig wird im Licht durch Chlor energisch substituiert, und zwar stufenweise zu Mono-, Di- und Tri-chloressigsäure[3]). Quantitativ läßt sich durch Photochlorierung des Methylsulfats an der Quarzlampe das Monochlordimethylsulfat gewinnen[4]), während eine weitere Einführung von Chlor in Übereinstimmung mit den Angaben von Houben und Arnold zur Zersetzung führt.

Benzol im Licht bei Gegenwart von Katalysatoren wie $SnCl_4$ oder $FeCl_3$ chloriert, bildet Chlorbenzol[5]). Äthylbenzol mit Chlor belichtet gibt ω-Chloräthylbenzol[6]), o-, m- und p-Xylol, ω-Xylyl-chlorid und ω,ω-Xylylendichlorid, die o-Verbindung unter Umständen auch ein Hexachloradditionsprodukt (siehe oben[7])). Mesitylen wird (langsam) in den Seitenketten chloriert[8]), ebenso Butylbenzol und tert.-Butyl-toluol[9]), Alkyl-Thiophene dagegen im Kern[10]). Die Photochlorierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe führt im allgemeinen fast ausschließlich zur Substitution in den Seitenketten[11]). Stehen zwei oder drei Alkyle in m-Stellung zueinander, so wirkt dies verlangsamend auf den Prozeß, zunehmend z. B. vom Toluol zum m-Xylol und Mesitylen.

Über Photochlorierung von Xylol zu Xylylchlorid siehe noch Literatur[12]).

Acetophenon gibt im Sonnenlichte mit Chlor ω-Chloracetophenon[11]).

b) Photobromierung.

1. Additionsreaktionen.

Eine Reihe ungesättigter organischer Verbindungen nehmen im Lichte das Brom erheblich schneller auf als im Dunkeln.

---

[1]) Titschenko, *ЖК*, *1*, 479 (1887); B. *29*, 88 (1896). — Brochet, C. r. *121*, 1156 (1895). — Burgess und Chapmann, Soc. *89*, 1399 (1906).

[2]) Kohlmann, Neues Repert. f. Pharm. *19*, 35; C. *1870*, 66.

[3]) Dumas, J. pr. *17*, 202 (1839). — A. ch. *73*, 75 (1840). — Matteucci, Bibl. univ. *50*, 134.

[4]) Volmar, J. Pharm. et Chim. [7] *22*, 254 (1920); C. *1920*, III, 739; *1921*, I. 240, s. a. J. Houben und H. R. Arnold, B. *40*, 4306 (1907); C. *1908*, I, 17; B. *41*, 1565 (1908); C. *1908*, II, 54.

[5]) Gautier, C. r. *104*, 1714 (1887); C. *1887*, 848; C. *1888*, 1031. — Slator, Z. ph. C. *45*, 513 (1903); C. *1903*, I, 1398.

[6]) K. Radziewanowski und J. Schramm, Anz. Ak. d. W. Krak. 1898; C. *1898*, I, 1019. — [7]) K. Radziewanowski und J. Schramm, l. c.

[8]) K. Radziewanowski und J. Schramm, l. c.

[9]) J. Salibil, Anz. Ak. d. W. Krak. *1910*, 606; C. *1911*, 1581.

[10]) St. Opolski, Anz. Akad. Wiss. Krakau *1904*, 727; C. *1905*, I. 1255.

[11]) K. Radziewanowski und J. Schramm, C. *1898*, I. 1019. — de Vries, Rec. *3*, 367 (1884). — Gautier, C. r. *104*, 1714 (1887).

[12]) Farb.-Fabr. vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R. P. 297933; C. *1921*, II. 803.

Äthylen gibt Äthylendibromid[1]), Tetrachloräthylen[2]) ein labiles Dibromid, Benzol bei intensiver Belichtung Hexabrombenzol[3]). $C_6H_6Br_6$. Auch Stilben, α-Methyl- und α-Phenylstilben[4]) addieren, namentlich das vorletztgenannte, im Lichte das Brom mit merkbar beschleunigter Geschwindigkeit gegenüber der Dunkelreaktion. Dichlorstilben[5]), $C_6H_5CCl = CCl \cdot C_6H_5$, das im Dunkeln Brom nicht addiert, nimmt solches im Lichte bis zu einem Gleichgewichtspunkte auf.

Von Säuren liefert die Fumarsäure[6]), Dibrombernsteinsäure, die ihrerseits leicht in Brommaleinsäure und Weinsäure übergeht.

Zimtsäure liefert ein beständiges Dibromid[7]), Benzalmalonsäure[8]) und m-Nitrobenzalmalonsäureester[9]) addieren im Lichte ebenfalls Brom, während im Dunkeln erstgenannte nicht, der zuletzt genannte nur spärlich addiert.

α-Phenylzimtsäurenitril und sein o-Nitroderivat[10]) addieren im Lichte Brom unter starker Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes zugunsten der Dibromidbildung.

Über β- und α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril, Cyan-m-nitrozimtsäurenitril und Cyanzimtsäureester siehe Literatur[11]).

2. Substitutionsreaktionen.

Hexan wird von Brom im Licht — offenbar unter Substitution — angegriffen[12]).

Toluol liefert im zerstreuten Lichte o- und p-Bromtoluol, bei starker Bestrahlung dagegen Benzylbromid[13]).

Eine belichtete Toluol-Bromlösung zeigt ausgesprochen die Erscheinung der photo-chemischen Nachwirkung und wird in der Dunkelkammer momentan entfärbt. Das hierbei verbrauchte Brom wird ebenfalls nur in der Seitenkette verwandt. Ein 2stündiges Erhitzen hebt die Wirkung der Belichtung auf[14]).

---

[1]) J. Plotnikow, Lehrb. d. Photochemie, S. 254 (hier Literaturangaben).

[2]) H. Bauer und H. Moser, B. *40*, 918 (1907).

[3]) J. Plotnikow, Z. ph. C. *78*, 293, 573 (1912).

[4]) Bauer, B. *37*, 3317 (1904); J. pr. [2], *72*, 206 (1905); Z. El. *12*, 788 (1906); Ch. Z. *30*, 192 (1906). — Bauer und Moser, l. c. — Moser, In.-Diss., Würzburg (1908). [5]) Bauer und Moser, l. c.

[6]) Reicher, van't Hoffs Stud. chem. Dyn., S. 196 (1896) (zit. nach Plotnikows Lehrb. d. Phot., S. 254).

[7]) Fittig und Binder, A. *216*, 176 (1883); Herz und Mylius, B. *39*, 3816 (1906). — H. Moser, Diss. — J. Plotnikow, Lehrb. d. Phot., S. 254.

[8]) H. Bauer und H. Moser, B. *40*, 918 (1907).

[9]) Bauer und Moser, l. c. [10]) Bauer und Moser, l. c.

[11]) Bauer und Moser, l. c.

[12]) K. Andrich und M. Le Blanc, Z. w. P. *15*, 148, 183, 197 (1915); C. *1916*, I, 606.

[13]) J. Schramm, B. *18*, 606 (1885). — J. Schramm und Zakrzewski, M. *8*, 303 (1887). — v. d. Laan, Ch. W. *3*, 15 (1906); Rec. *26*, 1 (1907). — Bruner und Dluska, Anz. Ak. Wiss. Krak. *1907*, 693. — Bruner und Vorbrodt, Anz. Ak. W. Krak. *1909*, 221. — Bruner und Czarnezki, Anz. Ak. Wiss. Krakau *1910*, 516. — Bruner und Lahocinsky, Anz. Ak. Wiss. Krakau *1910*, 560. — Andrich und Le Blanc, l. c. und Z. El. *20*, 543 (1914).

[14]) L. Bruner und Lahocinski, Anz. Ak. Wiss. Krak. *1909*, 265; C. *1910*, I, 23.

Äthylbenzol gibt ω-Bromäthylbenzol[1]), p-Bromtoluol p-Brombenzylbromid[2]). Hierbei soll den gelbgrünen Strahlen die stärkste Wirkung zufallen (Schramm und Zakrzewski). Pseudokumol wird ebenfalls im Lichte in den Seitenketten bromiert, während im Dunkeln Kernsubstitution erfolgt.

Pentamethylbenzol, Durol und o-Butyltoluol werden nur im Kern photobromiert, während p-Butyltoluol im Sonnenlichte zu 89% in der Seitenkette zu 11% im Kern substituiert wird[3]).

Citronensäure in Bromwasser belichtet liefert Pentabromaceton[4])

$$C_6H_8O_7 + 6\,Br_2 = Br_2CH \cdot COCBr_3 + 3\,CO_2 + 7\,HBr.$$

Siehe hierüber S. 999 dieses Kapitels.

3. Anlagerungen.

Soweit hier, wie beim o-Nitrobenzaldehyd, dem o-Nitropiperonal und anderen Verbindungen Umlagerungen mit ins Spiel kommen bzw. den Charakter des Vorganges wesentlich bestimmen, findet sich das Nähere im Abschnitt „Photomerisationen" (S. 1006, 1015).

Kohlenoxyd und Ammoniak vereinigen sich unter der Einwirkung des Quecksilber-, nicht aber des Sonnenlichtes, bereits im mittleren Ultraviolettbezirk (0,2—0,3 μ), freilich langsam zu Formamid,

$$CO + NH_3 = H \cdot CO \cdot NH_2,$$

das seinerseits bereits durch Sonnenlicht langsam zersetzt wird[5]). (S. 973.)

Formaldehyd und Ammoniak, in methylalkoholischer Lösung besonnt, sollen außer Trimethylamin, Hexamethylentetramin und anderen niedrigen Aminen — deren Entstehen übrigens mehr oder weniger vom Licht unabhängig ist — ein Alkaloid $C_6H_8ON_2$ entsprechend der Gleichung

$$6\,CH_2O + 2\,NH_3 = C_6H_8ON_2 + 5\,H_2O$$

liefern[6]). Vielleicht vollzieht sich dabei eine Kernkondensation, in welchem Falle der Vorgang später (S. 1003) zu behandeln sein würde.

Leicht addieren sich im Uviollicht die Elemente des Wassers, des Methyl- und des Äthylalkohols an die Doppelbindung der Crotonsäure unter Erzeugung der entsprechenden Buttersäureabkömmlinge[7]):

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH \xrightarrow{ROH} CH_3 \cdot CH(OR)CH_2COOH.$$

---

[1]) Andrich und Le Blanc, l. c.

[2]) Radziszewski, Eders Handb., S. 343 (1906). — Gerhaardt, Eders Handb., S. 343 (1906). — Fittig, Eders Handb., S. 343 (1906). — Schramm und Zakrzewski, l. c.; Wien. Ak. *96*, 8 (1887).

[3]) Nach Plotnikows Lehrbuch der Photochemie, Berlin-Leipzig 1920, S. 635 bis 636. — Siehe auch J. Salibil, Anz. Ak. Wiss. Krakau *1910*, 606.

[4]) Ciusa und Piergallini, Rnd. [5] *23*, I. 821; C. *1914*, II, 1099. Siehe auch Ciamician und Silber sowie Ciusa und Milani, Rnd. [5], *20*, I. 76; C. *1911*, II, 666.

[5]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *155*, 207; C. *1913*, II. 1179.

[6]) G. Inghilerri, Z. ph. C. *80*, 64 (1912); C. *1911*, II. 939.

[7]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1786 (1914).

Ähnlich verhalten sich Ammoniak und Anilin. Mit Crotonsäure bilden sie β-Iminodibuttersäure und β-Anilinobuttersäure[1]):

$$2\,CH_3\cdot CH:CH\cdot COOH \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH \\ \diagdown\!\!\diagup NH \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix}$$

β-Iminodibuttersäure

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot COOH \xrightarrow{C_6H_5NH_2} CH_3CH(NH\cdot C_6H_5)CH_2\cdot COOH.$$

β-Anilinobuttersäure

Im letzten Falle entsteht nebenher etwas Croton- und Isocrotonsäureanilid.

Aus Anilin und Acrylsäure entsteht β-Anilinopropionsäure und etwas ihres Anilids, aus p-Toluidin und Crotonsäure β-p-Toluidinobuttersäure.

4. Veresterungen.

Den im Abschnitt „Photohydrolysen" besprochenen Verseifungs- usw. Vorgängen stehen Veresterungserscheinungen gegenüber, die durch Licht angeregt bzw. beschleunigt werden. Bis jetzt treten sie aber gegenüber den Hydrolysen nicht sehr hervor.

Benzoësäure, in methylalkoholischer Lösung der Uviollampe ausgesetzt, liefert in 8 Tagen 30% Methylester, bei Gegenwart einer Spur Chlorwasserstoff 56% Ester[2]).

Daß gewöhnliche (*trans*-) Zimtsäure bei längerer Sonnenbestrahlung ihrer alkoholischen Lösung Zimtsäureester liefert, ist schon länger bekannt[3]). In Methylalkohol wird sie dagegen durch Licht bei Abwesenheit von Salzsäure nicht, bei Gegenwart von Spuren HCl zu 37% verestert[4]).

trans-Hexahydroterephtalsäure gibt bei 14tägiger Ultravioletthelichtung an der Uviollampe 50% des fumaroiden Dimethylesters, daneben zuweilen den Halbester. Analog verhält sich die *trans*-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure[5]).

Stark befördert wird die Veresterung alkoholischer Opiansäure zum Pseudoester, die nach Liebermann auch im Dunkeln, nach Ciamician und Silber aber weniger rasch, verläuft[6]).

5. Amid- und Anilid-bildungen.

Die Bildung von Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak ist ihres im Hinblick auf die indifferente Natur des Kohlenoxyds besonderen Charakters wegen oben (Anlagerungen, S. 1001) schon besprochen worden. Im folgenden sind Umsetzungen behandelt, die zur Amid- bzw. Anilidbildung aus organischen Säuren führen.

---

[1]) Stoermer und Robert, B. *55*, 1030 (1922).
[2]) Stoermer und Ladewig, B. *47*, 1805 (1914).
[3]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4128 (1902); C. *1903*, I, 160.
[4]) Stoermer und Ladewig, B. *47*, 1806 (1914); C. *1914*, II, 212.
[5]) Stoermer und Ladewig, B. *47*, 1803 (1914).
[6]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); C. *1903*, II, 1397.

Essigsäure, mit Anilin an der Quarzlampe belichtet, ergibt fast quantitativ Acetanilid, das sich bekanntlich auch durch Erhitzen der beiden Verbindungen miteinander erhalten läßt. Propionsäure etwa zwei Drittel der theoretischen Menge an Propionsäureanilid, während aus Benzoësäure und Anilin das Benzanilid nur in erheblich geringerer Ausbeute entsteht.

Amidbildungen an der Quarzlampe erfolgen weit schwieriger. So wurden aus Ammoniak und Essigsäure nur etwa 5,3% Acetamid, aus einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumbenzoat noch weniger Benzamid und aus Crotonsäure und Ammoniak nur sehr wenig Crotonsäureamid erhalten[1]).

6. Kernkondensationen.

Hierher gehören, wenn man will, alle Polymerisationen, die unter Vergrößerung des Kohlenstoffskeletts vor sich gehen, so die von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, von Formaldehyd zu Glykolaldehyd und andere unter Photomerisationen (S. 1006ff.) behandelte Vorgänge. Sie sind hier nur so weit besprochen, als der Charakter einer Isomerisation nicht in Frage kommt, d. h. die prozentische Zusammensetzung des Kondensationsproduktes sich von der der Ausgangsstoffe unterscheidet.

Aceton, Methyläthylketon und anscheinend alle höheren Ketone kondensieren sich unter dem Einfluß des Lichtes mit sich selbst. Beim Methyläthylketon entsteht durch einen Reduktionsvorgang nebenher sekundärer Butylalkohol[2]).

Aus Aldehydammoniak und wässeriger Blausäure entsteht durch Besonnung ein Isomeres des Alanylalanins[3]), nach einer späteren Angabe außer den beiden Amiden der α-Imidodipropionsäure, $CH_3CH(COOH)NHCH(COOH)CH_3$, Alanin. Dieselben Reaktionsprodukte entstehen in geringerer Menge auch im Dunkeln[4]).

Aceton mit wässeriger Blausäure besonnt lieferte Ammoniumoxalat, Acetonylharnstoff und wahrscheinlich α-Oxyisobutyramid, $(CH_3)_2C(OH)CONH_2$, ferner α-Aminoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2)COOH_2$[5]).

Pyrrol wird im Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff vollständig umgewandelt. Neben einem krystallisierten, hochmolekularen Produkt der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_5$ und noch nicht näher gekennzeichneten Ammonsalzen entsteht ein Oxydationsprodukt, das Succinimid, von dem bereits unter „Photoxydationen" (S. 997) die Rede gewesen ist[6]).

Acetophenon, mit ammoniakgesättigtem Alkohol mehrere Monate in verschlossener Flasche dem Lichte ausgesetzt, ergab unter Gelbfärbung neben Acetophenonpinakon ein neues Alkaloid (?) der Formel $C_{18}H_{18}N_2$ bis zu einer Ausbeute von 20%[7]).

[1]) Stoermer und Robert, B. *55*, 1030 (1922).
[2]) Ciamician und Silber, B. *45*, 1540 (1912); C. *1912*, II. 234.
[3]) Ciamician und Silber, B. *38*, 1671 (1905); Rnd. [5], *14*, II. 375; C. *1905*, II, 1725; C. *1907*, I, 91.
[4]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *15*, II. 589 (1906); C. *1907*, I, 238.
[5]) Ciamician und Silber, C. *1907*, I, 238.
[6]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *21*, I. 619; B. *45*, 1842 (1912) *1912*, II. 437. [7]) Paternò und Maselli, G. *42*, I. 65; C. *1912*, I. 1022

Ganz besonders bemerkenswert ist die photochemisch erfolgende Bildung von Indigo aus o-Nitrobenzylidenacetophenon, die unter „Photomerisationen" (S. 1019) aus dort angegebenem Grunde erwähnt ist. Von Engler und Dorant[1]) zu einer Zeit aufgefunden, in der die Indigochemie noch wenig geklärt und die technischen Darstellungsmethoden für den Farbstoff nicht verfügbar waren, stellte sie einen wichtigen Fortschritt auf diesem Gebiete dar.

Einer großen Gruppe lichtchemisch verlaufender Kernkondensationen sind wir bereits im Abschnitt „Photoxydationen" verschiedentlich begegnet. Es ist die Bildung von Pinakonen aus Ketonen durch Vermittlung zugesetzten Alkohols, der hierbei zu Aldehyd oxydiert wird (auch von Dihydrocollidindicarbonsäureester, siehe S. 966). Die Tabelle auf S. 983 belehrt über die Allgemeinheit dieser Umsetzung, für die im Kapitel Kempf, Kondensation (S. 612) auch ein Arbeitsbeispiel angegeben ist. Wie außer Methylalkohol die verschiedensten Alkohole, so sind auch eine Reihe von Ketonen sowohl der Fettreihe wie der aromatischen Gruppe verwendbar, während Chinone zwar auch die Oxydation der Alkohole bewirken, aber keine Kernkondensation hierbei erleiden, vielmehr in Hydrochinon oder auch Chinhydron übergehen.

Aceton und Methylalkohol liefern bei längerer Besonnung als Hauptprodukt Isobutylenglykol, also ein Additionsprodukt

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\text{Isobutylenglykol}}{(CH_3)_2C(OH)CH_2OH}$$

(daneben Isopropylalkohol und Äthylenglykol). Ganz analog entsteht mit Äthylalkohol Trimethyläthylenglykol und durch Reduktion des Acetons auf Kosten des Alkohols Isopropylalkohol[2])

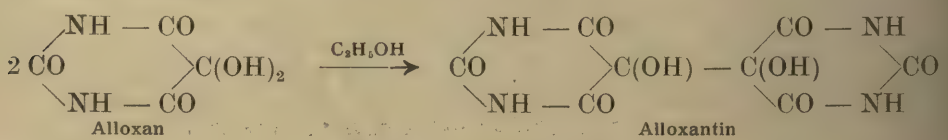
$$CH_3COCH_3 + CH_3CH_2OH = \underset{\text{Trimethyläthylenglykol}}{(CH_3)_2C(OH)CH(OH)CH_3}$$

Der hierbei auftretende Aldehyd kondensiert sich mit Alkohol außerdem noch zu Dimethyläthylenglykol

$$CH_3CHO + CH_3CHOH = \underset{\text{Dimethyläthylenglykol}}{CH_3CHOHCHOH \cdot CH_3}.$$

Mit Isopropylalkohol liefert Aceton in glatter Reaktion Pinakonhydrat[3]), mit Benzylalkohol kein Additionsprodukt, sondern infolge der Oxydation des Alkohols Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin[4]).

Analog den Ketonen verhält sich das Alloxan, das mit Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, neben Acetaldehyd Alloxantin, das Pinakon des Alloxans, erzeugt[5]):



Alloxan — Alloxantin

[1]) Engler und Dorant, B. *28*, 2497 (1895).

[2]) Ciamician und Silber, B. *43*, 945 (1910); C. *1910*, I, 1697; B. *44*, 1280 (1911); C. *1911*, II, 131. [3]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1280 (1911).

[4]) Ciamician und Silber, B. *43*, 945 (1910).

[5]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); Rnd. [5], *12*, I, 235; C. *1903*. II, 1397.

Chinaldin mit Aceton der Sonne ausgesetzt ergibt ein Kondensationsprodukt der Formel $C_{23}H_{22}N_2$ = 2 Chinaldin + 1 Aceton[1]).

Versuche von Paterno und seinen Schülern haben eine lichtchemische Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit ungesättigten wie gesättigten Kohlenwasserstoffen ergeben. So verband sich im Sonnenlichte Trimethyläthylen (Amylen) direkt mit aromatischen Aldehyden und Ketonen. Mit Benzaldehyd entstand eine stark lichtbrechende Flüssigkeit der Formel $C_{12}H_{16}O$, mit Acetophenon ebenfalls eine solche der Zusammensetzung $C_6H_5COCH_3$, C_5H_{10}, mit Benzophenon $C_8H_{20}O = (C_6H_5)_2C\begin{matrix}O\\|\\C_5H_{10}\end{matrix}$. Ähnlich verhielten sich Benzalaceton, Benzoylaceton, Acetylhexylmethylketon. Benzophenon und Hexylen ergaben Benzpinakon und ein Additionsprodukt $C_{19}H_{22}O$[2]). Auch Pentan, Octan und Decan, mit Benzophenon in Benzol belichtet, lieferten Harze neben Benzpinakon. Aliphatische Kohlenwasserstoffe geben nach Paterno ganz allgemein mit Benzophenon ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich ihrerseits mit dem Keton zu Additionsprodukten nach dem Schema

$$3\,C_{13}H_{10}O + C_nH_{2n+2} = C_{26}H_{22}O_2 + C_{13}H_{10}O \cdot C_nH_{2n}$$

verbinden. Die letztgenannten sind Harze, die sich bei höherer Temperatur in Benzophenon und Olefin zersetzen. Mit Benzaldehyd kommt eine ähnliche Reaktion nicht zustande, weil dessen Polymerisationsgeschwindigkeit im Lichte zu groß ist[3]).

Ähnliche Additionsreaktionen wurden zwischen Benzophenon und Toluol, Äthyl- und Propylbenzol, p-Xylol, p-Cymol, Terpentinöl, Diphenylmethan festgestellt, während sie mit Benzol ausbleibt. Benzaldehyd gab mit Toluol, Dibenzyl und Diphenylmethan kein Reaktionsprodukt, mit Terpentinöl Isohydrobenzoin[4]), Aceton und Toluol in bemerkenswerter Reaktion Dibenzyl[5]).

Auch mit Säuren und Äthern reagierte das Benzophenon im Sonnenlichte. Mit Essig- und Propionsäure ergab sich kein faßbares Produkt, ebenso mit Benzoësäure. Butter- und Stearinsäure lieferten Benzpinakon und erstere noch ein gelbes Harz. Phenylessigsäure und Benzophenon gaben Benzpinakon und β-Triphenylmilchsäure $(C_6H_5)_2C(OH)CH(C_6H_5)COOH$[6]).

Aus Phenylpropionsäure und Benzophenon in Benzol entstanden Benzpinakon und eine Säure $C_{18}H_{18}O_4$, Diphenyl-adipin- oder Dibenzylbernsteinsäure. Anscheinend ist die Addition des Benzophenons an die Gegenwart eines Methylens gebunden und tritt ohne dieses nicht ein.

---

[1]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1558; C. *1911*, II, 132.

[2]) Paterno, G. *39*, I, 237; C. *1909*, I, 1479. — Paterno und Chieffi, G. *39*, I, 341; C. *1909*, II, 195.

[3]) Paterno und Chieffi, G. *39*, II, 415; C. *1910*, I, 333. — Vgl. Paternò u. Traetta-Mosca, C. *1909*, II, 351.

[4]) Paterno und Chieffi, l. c. — Siehe auch Ciamician und Silber, B. *43*, 1536; C. *1910*, II, 82.

[5]) Ciamician und Silber, B. *43*, 1536 (1910).

[6]) Paterno und Chieffi, G. *40*, II, 321; C. *1911*, I, 552.

Bei der Belichtung von Äther mit Aceton[1]) entstand neben Isopropylalkohol ein Produkt $C_{11}H_{22}O_3$ oder $C_{11}H_{24}O_3$, mit Acetophenon ein Additionsprodukt $C_{12}H_{18}O_2$ und ein nicht näher untersuchtes Kondensat, mit Benzophenon neben Benzpinakon ein Additionsprodukt des Ketons mit Äthylvinyläther[2]). Analog verhielt sich Isoamyläther und anscheinend Acetal gegenüber dem Benzophenon. Amylformiat ergab neben Benzpinakon ein Lacton; Benzylacetat und Benzophenon lieferten ein Additionsprodukt und Benzpinakon[2]). Das Additionsprodukt stellte sich als Triphenylglykolacetat, $(C_6H_5)_2C(OH)CH(C_6H_5)OCOCH_3$, heraus[3]). Äthylacetat, Äthylmalonsäureester, Äthyltartrat, Phenoläther und Hydrozimtsäureester gaben außer Benzpinakon keine faßbaren Umsetzungsprodukte.

Kernsynthetische Vorgänge wurden gelegentlich auch bei der schon früher (siehe Photoxydationen, S. 983) besprochenen lichtchemischen Umsetzung von Benzophenon mit Alkoholen, die mit einer Oxydation dieser letzteren zu Aldehyden oder Ketonen einhergeht, beobachtet, so die Bildung von Triphenylglykol aus Benzylalkohol und Benzophenon, als deren Hauptprodukt Benzpinakon erscheint[4]).

Schon länger bekannt ist die lichtchemische Entstehung von Benzilbenzoin $2\,C_6H_5CO \cdot COC_6H_5 + C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ aus einer Lösung von Benzil in wasserhaltigem oder trockenem Äther[5]) oder auch in Alkohol oder Paraldehyd[6]).

Benzaldehyd mit Weingeist oder Benzylalkohol besonnt, gibt neben viel Harz die beiden Hydrobenzoine[7]).

III. Photomerisationen.

Unter dieser abgekürzten Bezeichnung sind alle photochemischen Isomerisierungsvorgänge zusammengefaßt, auch die eine Photosynthese einschließenden und von diesem Gesichtspunkt aus in die zweite Gruppe zu reihenden Photopolymerisationen, ferner die zum Teil vielleicht rein physikalische Erscheinung der Phototropie, die in diesem Sinne eine Gruppe für sich bildet.

a) Umwandlung eines Stoffs in die allotrope Form.

Unter dem Einflusse des Lichts geht weißer Phosphor in roten[8]), oktaëdrischer Schwefel in unlöslichen[8]), plastischer Schwefel in die krystallinische Form über (Einwirkung einer Quarzlampe von 110 Volt und 4 Ampere[9])). Ähnliche Wirkungen finden sich beim Arsen und Tellur[10]). Kurzwelliges Licht verwandelt glasiges Selen in krystalli-

[1]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1554 (1911); C. *1911*, II, 132.

[2]) Paterno und Chieffi, l. c. — Siehe auch Ciamician und Silber, B. *44*, 1554 (1911).

[3]) Paterno und Forli-Forti, G. *40*, II, 332; C. *1911*, I, 552.

[4]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); Rnd. [5], *12*, I, 235; C. *1903*, II, 1397. — W. D. Cohen, Rec. *39*, 243; C. *1921*, III, 785.

[5]) Klinger, *19*, 1862 (1886). [6]) Ciamician und Silber, l. c.

[7]) Ciamician und Silber, l. c.

[8]) A. Lallemand, C. r. *120*, 182; C. *1870*, 130.

[9]) J. Pougnet, C. *1911*, I, 458.

[10]) S. Ranc und Wurmser, C. *1921*, I, 599 und vgl. C. *1920*, III, 27.

nisches[1]). Neben diesen Übergängen in allotrope Formen seien noch die lichtchemische Umwandlung des roten Quecksilberjodids in gelbes und die des Platinthioglykolats[2]), schließlich die des glasigen Zuckers (Gerstenzuckers) in Krystallzucker[3]) erwähnt[4]).

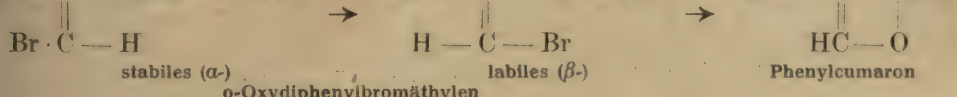
b) Konfigurationswechsel.

Viel zahlreicher sind die dieser Klasse angehörenden photochemischen Veränderungen, die naturgemäß nur bei ungesättigten Verbindungen eintreten können. Sie wurden bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren, Oximen und Diazoniumverbindungen beobachtet.

1. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Stoermer[5]) fand, daß fast ganz allgemein die stabilen hochschmelzenden α-Formen einer Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Zufuhr von Energie in Form ultravioletter Strahlen in die niedriger schmelzenden labilen β-Formen umgewandelt werden können. Das von ihm wohl zuerst zu diesen Zwecken benutzte Uviollicht erwies sich als photochemisch der Sonnenbestrahlung überlegen, selbst aber nur etwa ein Zehntel so wirksam wie die Quarzquecksilberlampe. Anfangs tauchte er die Lichtquelle in das zu bestrahlende System ein. Später erwies es sich meistens als genügend, das zu belichtende Substrat 1—2 cm entfernt von der Lampe in Uviol- oder Quarzglas auszusetzen.

So gehen die hochschmelzenden stabilen (α-) Formen diarylsubstituierter Brom- und Chloräthylene in ihre niedriger schmelzenden Labil-(β-)Formen über[6]). Man verwendet meistens am Besten die alkoholische oder ätherische Lösung, und achttägige Uviolbelichtung reicht im allgemeinen zur Erzielung der Maximalwirkung aus. Beim hochschmelzenden p-Brom-diphenylbromäthylen $\begin{matrix} C_6H_5 \\ BrC_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=CHBr$ erzielt man durch zehnwöchige Besonnung keine Umwandlung, wohl aber durch 60stündige Uviolbelichtung[7]). o-Oxy-diphenylbromäthylen konnte durch 70stündige Uviolbelichtung in die labile β-Verbindung verwandelt und deren Konfiguration durch Umwandlung in Phenylcumaron sichergestellt werden[8]).



Man darf aus diesem Befund wohl auf ähnliche Verhältnisse bei den übrigen Diarylhalogenäthylenen analoger Konstitution schließen, von welchen

[1]) Pougnet, l. c. [2]) L. Ramberg, Z. ph. C. *70*, 153; C. *1910*, I. 1124.
[3]) Pougnet, l. c.
[4]) Eingehend werden hierhergehörende Fälle von M. Roloff, Z. ph. C. *26*, 337 (1898), besprochen. Die Umwandlung ist nach ihm stets exotherm unter Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkt und Abnahme von Dampfdruck, Löslichkeit und spezifischer Wärme. [5]) R. Stoermer, B. *42*, 4871 (1909).
[6]) Stoermer und Simon, B. *37*, 4165 (1904); A. *342*, 6 (1905).
[7]) Stoermer und Simon, A. *342*, 6 (1905).
[8]) Stoermer und Simon, A. *342*, 11 (1905).

noch das o- und p-Anisyl-phenylmonobromäthylen sowie das o-Anisylphenylchloräthylen untersucht worden sind[1]). Gelbes hochschmelzendes Diphenyloktatetren geht in die weiße stereomere niedrig schmelzende Form über[2]).

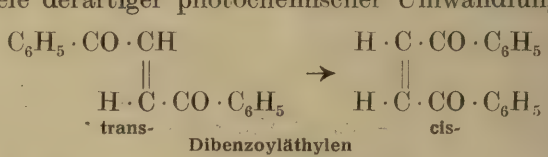
Außer dem photochemischen Übergang der hochschmelzenden α- in die niedrigschmelzenden labilen β-Formen sind in der Reihe der Abkömmlinge des gem. Diphenyläthylens aber auch die entgegengesetzten Vorgänge beobachtet worden[3]).

cis-cis-Diphenylbutadiën $C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - C_6H_5$ geht in die trans-trans-Form über, ebenso die cis-trans-Verbindung[4]).

Stilben in festem Zustande ca. 2 Jahre besonnt ergab neben Ausgangsstoff Benzoësäure und ätherunlösliches Harz, in Benzol bei ähnlicher Behandlung ein bei 165° schmelzendes Polymeres[5]). Achttägige Uviolbelichtung von 2 g des Kohlenwasserstoffs ergab dagegen 0,18 g öliges Isostilben[6]). Auch hier ist also zum Teil eine Verbindung niedrigeren Schmelzpunkts entstanden.

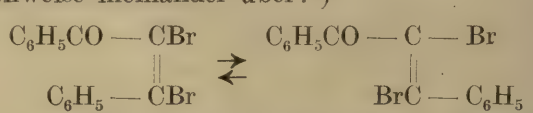
2. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Ketonen.

Quantitativ wandelt sich nach Paal und Schultze[7]) durch Sonnenlicht das trans-Dibenzoyläthylen in die cis-Verbindung um, eines der schönsten Beispiele derartiger photochemischer Umwandlungen:

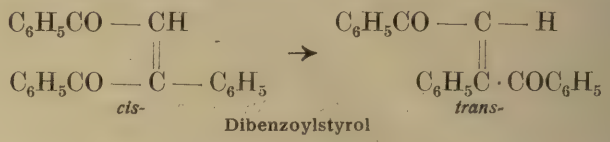


Dibenzoyläthylen

Die beiden stereomeren Dibrombenzoylphenylacetylene gehen bei Besonnung teilweise ineinander über:[8])



Belichtetes *cis*-Dibenzoylstyrol verwandelt sich in die *trans*-Form[9]:



Dibenzoylstyrol

---

[1]) Stoermer u. Simon, B. u. A., loc. cit. [2]) Stobbe, B. *42*, 565 (1909).

[3]) Stoermer und Kippe, B. *37*, 4163 (1904); C. *1904*, II, 1642. — Stoermer und Simon, A. *342*, 1 (1905); C. *1905*, II, 1502. — Stoermer, B. *42*, 4865 (1909); C. *1910*, I, 352. [4]) F. Straus, A. *342*, 239 (1905).

[5]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4129 (1902); *36*, 4266 (1903).

[6]) Stoermer, B. *42*, 4871 (1909).

[7]) C. Paal und Schultze, B. *33*, 3795 (1900); *35*, 168 (1902). — Vgl. Stoermer und Simon, A. *342*, 13 (1905); Stoermer, B. *42*, 4866 (1909).

[8]) Ch. Dufraisse, C. r. *158*, 1691 (1914).

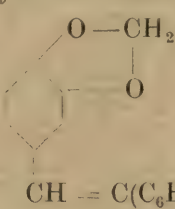
[9]) Oliveri-Mandalà, G. *45*, II, 138 (1915); C. *1915*, II, 1100. Die von Japp (Soc. *57*, 667; C. *1890*, I, 19) beschriebene Verbindung vom Schmp. 197—98° ist nicht *trans*-Dibenzoylstyrol. — Ebenso ist der Befund von Oliveri-Mandalà und Calderaro (G. *44*, II, 85; C. *1914*, II, 1436), wonach bei der Belichtung von Dibenzoylstyrol das Triphenylcrotonsäurelakton entstehen soll, unrichtig.

Ähnliche Umlagerungen hat Stobbe[1]) bei den Nitrobenzaldesoxybenzoinen, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$, bei dem m- und dem p-Nitroderivat sogar je drei verschiedene Isomere aufgefunden, deren augenfällige Verschiedenheit in den heute üblichen stereochemischen Formelbildern keinen ausreichenden Ausdruck findet.

So kann durch dreimonatige Besonnung oder einwöchiges Kochen im diffusen Tageslicht die gelbe A-Form des o-Nitrobenzaldesoxybenzoins in einer $^1/_{10}$% Jod enthaltenden benzolischen Lösung in die farblose B-Form umgewandelt, übrigens auch schon durch Besonnung des Krystallpulvers eine wesentliche Verblassung infolge gleichen Vorganges erzielt werden. Umgekehrt geht und zwar wesentlich leichter die weiße B-Form in die gelbe A-Form über. Die wechselseitigen Übergänge der als Keton A, Isoketon B und Alloketon C gekennzeichneten m- und p-Derivate im Sonnenlicht erhellen aus folgender Übersicht:

	Reaktionsprodukte aus 1 g		
	Keton A	Isoketon B	Alloketon C
p-Nitro-Verb.:	0,1 g B, 0,03 g C 0,75 g unverändert	0,7 g A, 0,05 g C 0,2 g unverändert	kleine Mengen A, etwa gleiche Mengen B und C
m-Nitro-Verb.:	A und B (C in kleiner Menge)	0,3 g A, außerdem B und C	A und B (wenig C)

Auch das Piperonylidendesoxybenzoin



$CH = C(C_6H_5)COC_6H_5$

existiert in zwei Formen, die sich durch Belichten der jodhaltigen Benzollösung wie durch Kochen derselben im zerstreuten Tageslichte wechselseitig ineinander überführen lassen[2]).

3. Konfigurationswechsel bei ungesättigten Säuren.

Durch einjähriges Belichten an der Sonne entsteht aus Maleinsäure und zwar sowohl fester wie in Wasser gelöster in kleiner Menge Fumarsäure[3]) (12,5%). Bei Gegenwart geringer Mengen Brom läßt sich die Umwandlung nach Wislicenus[4]) zu einem in 5 Minuten beendeten Vorlesungsversuch gestalten.

Umlagerung von Malein- in Fumar-säure durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom. 5 g Maleinsäure in 5 ccm Wasser gelöst, scheiden auf Zusatz einer sehr geringen Menge Bromwasser im direkten Sonnenlicht in weniger als einer Minute Krystalle von Fumarsäure aus. In 2—3 Minuten ist ein dicker Krystallbrei gebildet und in 5 Minuten der Vorgang im wesentlichen beendet. Nebenher entsteht auch das Dibromadditionsprodukt[5]).

[1]) Stobbe und Wilson, A. *374*, 237 (1910).
[2]) Stobbe und Wilson, A. *374*, 237 (1910).
[3]) Ciamician und Silber, B. *36*, 1575 (1903); Rnd. [5]. 12. I. 235; C. *1903*. II, 1397. [4]) J. Wislicenus, B. *29*, R. 1080 (1897).
[5]) Brunner und Krolikowsky, Krak. Ak. Ber. *1910*, S. 192.

Nach Stoermer[1]) gelingt auch die umgekehrte photochemische Umwandlung bis zu 30% bei Uviolbelichtung. Auch Methylmaleinsäure lagert sich um.

Umwandlung von Fumar- in Maleïn-säure durch Uviollicht. Eine alkoholische Lösung von Fumarsäure — wässerige Lösung ihres Dinatriumsalzes eignet sich im Gegensatz zu den photochemisch ausgezeichnet verwendbaren zimtsauren Alkalisalzlösungen nicht[2]) — wird 8 Tage lang in einer Entfernung von 1—2 cm einem Uviollicht ausgesetzt. Dann hat sich die Fumarsäuse bis zu 30% in die wasserlösliche Maleinsäure verwandelt. Man verdampft den Alkohol, zieht den Rückstand mit Wasser aus, dampft den Auszug zur Trockne und zieht nochmals mit wenig Wasser aus. Nach dem Abdampfen erhält man Maleinsäure vom F. P. 130—132°. Durch Barytwasser wird sie in kurzer Zeit krystallinisch gefällt.

Analog wandelt sich Bromfumarsäure in Alkohol gelöst und etwa 10 Tage den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt, zu etwa 50% in Brommaleinsäure[3]).

Crotonsäure ließ sich bei 266stündiger Belichtung an der Quarzlampe und im Quarzgefäß nur bis zu 5% in die labile Form umwandeln[4]), wohingegen ihr Amid bei ca. 50stündiger Bestrahlung mit der gleichen Lichtquelle etwa 40% an labilem Crotonsäureamid ergab[5]). Die Umlagerung gelingt auch, ungefähr mit der gleichen Ausbeute, an der Uviollampe, erfordert aber dann 3 Wochen[6]).

stabiles (?) Crotonsäureamid labiles (?) Amid

Noch lichtstabiler als die Crotonsäure ist die Mesaconsäure, die bisher auf keine Weise in ihre Labilform, die Citraconsäure, umgewandelt werden konnte[7]). Wohl aber läßt sich letztere in Mesaconsäure umlagern.

Umwandlung von Crotonsäureamid in Isocrotonsäureamid. Nach der Belichtung verdampft man das Lösungsmittel (reinstes Aceton) und zieht den Rückstand mit Benzol aus. Die heiß filtrierte Lösung scheidet bei 113° schmelzende Krystalle ab, die abfiltriert werden. Beim Erkalten erhält man Krystalle des labilen Amids vom F. P. 101—102°, das aus Benzol und Ligroïn umkrystallisiert wird.

Umgekehrt läßt sich das labile Isocrotonsäureamid durch Uviolbelichtung seiner mit einer Spur Jod[8]) versetzten benzolischen Lösung in 2 Tagen mit beträchtlichem Prozentsatz in das stabile Amid zurückverwandeln[9]).

Belichtete Angelikasäure gibt Tiglinsäure[10]). Ihr durch Bromieren im Dunkeln entstehendes Dibromadditionsprodukt wandelt sich im Sonnenlicht zum Teil in das Dibromid der Tiglinsäure[11]), Allofur-

[1]) R. Stoermer, B. *42*, 4870 (1909); *44*, 660 (1911).
[2]) Stoermer, B. *44*, 642 (1911); das Mononatriumsalz ist noch nicht geprüft.
[3]) Stoermer, B. *44*, 661 (1911).
[4]) E. Robert, In.-Diss. (Rostock 1919), S. 6, 7, 13—18.
[5]) E. Robert, loc. cit., S. 12—13. — Stoermer und Robert, B. *55*, 1033 (1922).
[6]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1786 (1914); C. *1914*, II, 210.
[7]) Stoermer, B. *44*, 638 (1911).
[8]) Eine zusammenfassende Darstellung der Beschleunigung lichtchemischer Reaktionen durch Jod findet sich in der Dissertation von G. Reddelien, Leipzig, 1908. [9]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1790 (1914).
[10]) C. Liebermann, B. *28*, 1443 (1896).
[11]) Wislicenus, A. *272*, 55 (1892).

furacrylsäure in Furfuracrylsäure[1]) und analog die Piperonylacrylsäure und ihre Derivate[2]). (Vgl. S. 1013.)

In der aromatischen Reihe kann durch das Licht an der

Zimtsäure

der *trans*- und *cis*-Form gleich wie an ihren o-Substituierten, den Cumar- und Cumarin-säuren, außer einem Konfigurationswechsel auch Dimerisation bewirkt werden. Die unten (S. 1027) zu besprechende Dimerisation vollzieht sich nur an der festen, der Konfigurationswechsel sowohl an fester wie, die Dimerisation hier völlig verdrängend, an der flüssigen — gelösten oder geschmolzenen — Säure. Beide Formen, fumaroide und maleinoide, werden bei der Belichtung ihrer Lösungen nach Stoermer[3]) wechselseitig bis zur Einstellung des Gleichgewichts

trans-Säure (73%) $\rightleftarrows$ *cis*-Säure (27%)

ineinander übergeführt, wobei die ultravioletten Strahlen, vornehmlich die des Bezirks λ 330—270 $\mu\mu$, die wirksamen sind[4]). Dies erhellt aus folgender Versuchsreihe, bei der $^n/_4$-benzolische *trans*-Zimtsäure-Lösungen in drei Rohren gleichzeitig bestrahlt wurden (s. Kurvenbild).

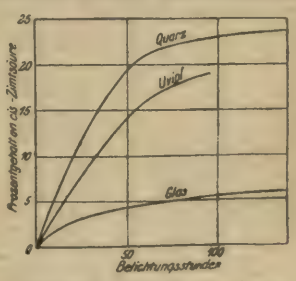
Quarzrohr, 24 mm Durchmesser, durchlässig für alle Strahlen bis zur Absorptionsgrenze des Benzols,
Uviol-Glasrohr, 24 mm Durchmesser, durchlässig bis 271 $\mu\mu$,
Gewöhnliches Glasrohr, 23 mm Durchmesser, durchlässig bis 320 $\mu\mu$.

Lampenabstand 8 cm. Stromstärke 4,4 Amp.

Belichtungsstunden	Prozentgehalt an *cis*-Säure in Quarz-	Uviol-	gew. Glas
20	9,0	6,3	3,2
62,3	22	16,6	4,8
92,5		18,8	5,1
137,5	23,5		6,0

(Kurzwelliges Licht depolymerisiert die Dimeren zu ihren monomeren Muttersubstanzen, schafft somit gegebenenfalls die Vorbedingung eines Konfigurationswechsels, dem es nicht wie der Polymerisation entgegenwirkt.)

Gewöhnliche *(trans-)* Zimtsäure in benzolischer Lösung verwandelt sich bei achttägiger Uviolbelichtung zu 25—30% in Isozimtsäure der labilen Form[5]), während sie bei längerer Sonnenbestrahlung ihrer alkoholischen Lösung nur Zimtsäureester und Ausgangsmaterial liefert[6]).



Verhalten benzolischer *trans*-Zimtsäure.

[1]) Roloff, Z. ph. C. *26*, 337 (1898). Zitiert nach Plotnikow, Lehrb. d. Photoch. S. 473 bzw. 477. [2]) Stoermer, B. *44*, 659 (1911).

[3]) Stoermer, B. *42*, 4865 (1909); *44*, 667 (1911; *47*, 1806 (1914) (hier für methylalkoholische Lösung).

[4]) H. Stobbe, Vortrag bei der Hundertjahrfeier der Ges. Deutscher Naturf. und Ärzte, Leipzig, 22. Sept. 1922. — Ref.: Ch. Z., Nr. *121*, S. 915 (1922). — Stobbe und Steinberger, B. *55*, 2227 (1922). — Nach Stobbe, B. *52*, 670 (1919) wird auch das *cis*-zimtsaure Natrium bei starker Sonnenbestrahlung seiner wäßrigen Lösung in Salz der *trans*-Säure übergeführt.

[5]) Stoermer, B. *44*, 4869 (1911). [6]) Ciamician u. Silber, B. *35*, 4128(1902).

(In fester Form gibt sie unter Polymerisation α-Truxillsäure usw.; siehe S. 1027.) Die sonst recht schwer zugängliche Isozimtsäure läßt sich auf diese Weise verhältnismäßig leicht erhalten.

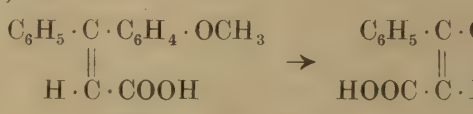
Umlagerung von Zimt- in Isozimtsäure durch Uviollicht. Achttägige Uviolbelichtung in Benzol gelöster gewöhnlicher Zimtsäure verwandelt sie bis zu 30% — nach Obigem wären höchstens 27% zu erwarten — in eine in Ligroin viel leichter lösliche Säure, die Isozimtsäure. Man trennt sie vom Ausgangsstoff mit Hilfe ihres Anilinsalzes[1]), das aus Benzol und Ligroin bis zum F. P. 83—84° krystallisiert, dann in Wasser suspendiert und mit kalter, verdünnter Salzsäure zerlegt wird.

Belichtet man anderseits benzolische Allozimtsäure mit ultravioletten Strahlen, so geht sie leicht in die gewöhnliche Zimtsäure vom F. P. 133° über[2]), auch bei Gegenwart von Jod. Nach 12tägiger Sonnenbelichtung hatten sich etwa 70% der gewöhnlichen Zimtsäure abgeschieden[3]).

Ausgezeichnet geeignet für die Überführung der stabilen in die labilen Zimtsäuren hat sich die Quarzlampenbelichtung ihrer wässerigen Alkalisalze erwiesen (während, wie S. 1010 erwähnt, die Umlagerung des fumarsauren Natriums ausbleibt)[4]). Das Verhalten der Alkalisalze, deren Umlagerung zuweilen noch etwas größer ist als die der freien Säuren[5]), ist namentlich in den Fällen von präparativer Bedeutung, in welchen die Löslichkeit der freien Säuren sehr gering ist.

Mehrwöchentliche Uviolbelichtung benzolischer Phenylisocrotonsäure gibt die Alloform in 20%iger Ausbeute[6]).

Auch die Umwandlung der stabilen o-Anisylzimtsäure in die labile Form[7])



stabile o-Anisyl-zimtsäure labile

läßt sich mit 50% Ausbeute durch achttägige Uviolbelichtung der benzolischen Lösung oder auch der wässerigen Natriumsalzlösung erreichen, während die β-Anisyl-β-phenylmethacrylsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) = C(CH_3)COOH$, nur etwa 5% der β-Form ergab[8]).

Quantitativ vollzieht sich der umgekehrte Vorgang, Umwandlung der labilen in die stabile o-Anisylzimtsäure bei Gegenwart von Brom, und zwar schon im Sonnenlicht[9]).

Umlagerung der labilen o-Anisylzimtsäure in die stabile bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht. 1 g der labilen Säure wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 5 mgr Brom versetzt und mit Sonnenlicht bestrahlt. Nach 5 Minuten hat sich quantitativ die stabile Säure vom F. P. 153° gebildet.

---

[1]) Siehe C. Liebermann, B. *23*, 2525 (1890); *24*, 1102 (1891). — Über Umlagerung von Zimtsäure siehe auch Wollring, B. *47*, 111 (1914) und de Jong, Rec. *31*, 258 (1912), sowie Pfeiffer, B. *47*, 1755 (1914).

[2]) Stoermer, B. *42*, 4870 (1909).

[3]) C. Liebermann, B. *28*, 1446 (1895). — H. Stobbe und F. K. Steinberger, B. *55*, 2227 (1922). [4]) Privatmitteilung von R. Stoermer.

[5]) Stoermer, B. *44*, 642 (1911).

[6]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1793 (1914); C. *1914*, II, 212.

[7]) Stoermer, B. *42*, 4868 (1909). [8]) Stoermer, loc. cit.

[9]) Stoermer und Friederici, B. *41*, 326 (1908); C. *1908*, I, 833.

Ähnlich verhält sich die labile Cinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod[1]).

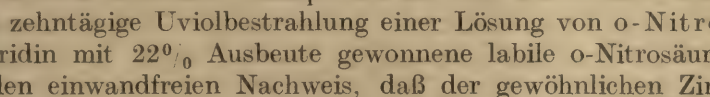
Umwandlung der labilen Cinnamyliden-essigsäure in die stabile Säure durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod. 0,6 g der labilen Säure werden in 12 ccm Benzol gelöst, mit 0,1 g Jod versetzt (auch weit weniger Jod genügt, doch erfordert die Umlagerung dann längere Zeit), gehen im direkten Mittagssonnenlicht (Mai) in 1 Minute in einen Krystallbrei der umgelagerten Säure über, von der sich 92% direkt ausscheiden, der Rest in der Lösung findet.

Mit Hilfe der Uviolbestrahlung gelang es auch, die bis dahin unbekannten Alloformen der o-Chlor- und o-Methoxy-Zimtsäure sowie der Piperonylacrylsäure aufzufinden[2]), die sich hier sehr bequem durch Belichten der Lösung des Natriumsalzes gewinnen läßt. Belichtet man die alkoholische Lösung der Alloform bei Gegenwart einer Spur von Brom mehrere Stunden an der Sonne, so wird sie ungefähr zur Hälfte in die bei 238° schmelzende, gewöhnliche Säure umgewandelt, die dabei ausfällt. Bei weiterer Bestrahlung fällt auch der Rest hochschmelzend aus.

Der bei der Crotonsäure bestehende Leichtigkeitsunterschied zwischen der Photomerisation von Säure und Amid findet sich, wenn auch weniger ausgeprägt, in der Zimtsäurereihe, wo sich z. B. das p-Methoxyzimtsäureamid leichter in die labile Verbindung umformen läßt als die freie Säure[3]).

Entsprechend der von Stoermer aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, gehen auch die β-Methyl-, Äthyl-, Propyl-, ferner die p-β-Dimethyl- und die p-Methylzimtsäure bei ca. vierwöchiger Uviolbelichtung teilweise in ihre labilen allo-Formen über[4]).

Ein besonderes Interesse beansprucht die von Stoermer und Heymann durch zehntägige Uviolbestrahlung einer Lösung von o-Nitrozimtsäure in Pyridin mit 22% Ausbeute gewonnene labile o-Nitrosäure. Sie ermöglichte den einwandfreien Nachweis, daß der gewöhnlichen Zimtsäure die trans-Stellung der zur Ringbildung nicht befähigten Cumarsäure zukommt und die allo- oder iso-Zimtsäure die zugehörige cis-Form ist[5]):



Gew. Zimtsäure F. P. Allo- oder iso-Zimtsäure F. P. 58°

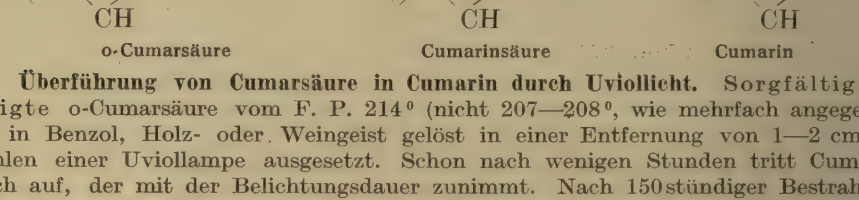
Über die Bestimmung der Konfiguration stereomerer Zimtsäuren vergleiche man die Originalliteratur[2]).

Die bei den Zimtsäuren beobachteten Umwandlungen finden sich, wie zu erwarten, mehr oder weniger bei ihren o-Oxy-Abkömmlingen, in der Cumar- bzw. Cumarinsäurereihe wieder. Das photochemische Gleichgewicht liegt hier ausgeprägt auf der Seite des Überwiegens der labilen Form, die oft zu 75% aus der stabilen entsteht; Perkin[6]) fand zwar schon 1881 den photochemischen Übergang der labilen Methylcumarinsäure in die

---

[1]) C. Liebermann, B. *28*, 1446 (1895).
[2]) Stoermer, B. *44*, 639, 659—660 (1911).
[3]) Stoermer und Stockmann, B. *47*, 1786 (1914).
[4]) Stoermer, Grimm und Laage, B. *50*, 959 (1917).
[5]) Stoermer und Heymann, B. *45*, 3099 (1912).
[6]) Perkin, Soc. *39*, 409 (1881).

stabile Methyl-äther-cumarsäure (Sonnenbelichtung). Indessen konnte Stoermer[1]) zeigen, daß diese Umwandlung nur zu 25% eintritt und 75% der labilen Form erhalten bleiben, die zum gleichen Betrag bei 150-stündiger Uviolbelichtung der stabilen Form entsteht (am besten in methylalkoholischer Lösung). So liefert auch mehrtägige Uviolbelichtung der Cumarsäure[2]) (wie auch ihres Methylesters[3])) in benzolischer oder methylalkoholischer Lösung 75% Cumarin unter offenbarer Zwischenbildung von Cumarinsäure, ein interessantes Analogon der unter der Wirkung des Sonnenlichts erfolgenden Bildung von Pflanzen- und Blüten-Riechstoffen aus geruchlosen Verbindungen.



o-Cumarsäure Cumarinsäure Cumarin

Überführung von Cumarsäure in Cumarin durch Uviollicht. Sorgfältig gereinigte o-Cumarsäure vom F. P. 214° (nicht 207—208°, wie mehrfach angegeben) wird in Benzol, Holz- oder Weingeist gelöst in einer Entfernung von 1—2 cm den Strahlen einer Uviollampe ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden tritt Cumaringeruch auf, der mit der Belichtungsdauer zunimmt. Nach 150stündiger Bestrahlung verdampft man das Lösungsmittel, löst den Rückstand in verdünnter Sodalösung und äthert das Cumarin, das in einer Ausbeute von 75% entstanden ist, aus.

Acetyl-o-cumarsäure geht, ähnlich wie Methyläthercumarsäure behandelt, sogar quantitativ in die labile Acetylcumarinsäure über[4]).

Ganz analog wandeln sich alkoholische Äthylcumarsäure fast vollständig in Äthylcumarinsäure, Propylcumarsäure zu 85% in Propylcumarinsäure und ähnlich ihre Amide, die Benzoyl- und die o-Nitrocumarsäure um[5]). Die Umlagerungsfähigkeit wächst bei Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Methyl und Äthyl. Günstiger lagern sich die Amide um. Man erhält die Alloformen meist quantitativ[6]). Über das photochemische Verhalten von n-Butyl-, iso-Butyl- und iso-Amyl-cumarsäure siehe Stoermer und Ladewig[7]).

4. Konfigurationsänderung bei Oximen.

Oxime zeigen unter dem Einfluß der Belichtung ebenfalls nicht selten einen Wechsel ihrer Konfiguration, und zwar gehen hier oft die labilen Formen in die stabilen über, so das anti-Nitrobenzaldoxim in das stabile syn-Derivat, sowohl die o-, wie die m- und p-Verbindung, was dem Übergang der maleinoiden in die fumaroide Form entspricht[8]). So stellt das direkt in Benzol dargestellte m-Nitrobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 121° wohl die stabile fumaroide Form, das syn-Aldoxim, vor. Nach

---

[1]) Stoermer, B. *42*, 4866 (1909). [2]) Stoermer, B. *42*, 4867 (1909).
[3]) Stoermer, B. *44*, 650 (1911). [4]) Stoermer, B. *44*, 650 (1911).
[5]) Stoermer, B. *44*, 645—649, 651, 654 (1911).
[6]) Stoermer und Ladewig, B. *47*, 1795 (1914); C. *1914*, II, 212.
[7]) loc. cit.
[8]) F. Sachs und R. Kempf, B. *35*, 2704 (1902); C. *1902*, II, 636. — S. a. Gabriel, B. *16*, 520 (1883); Goldschmidt, B. *26*, 2101 (1893); Ciamician u. Silber, B. *36*, 4266 (1903); C. Brady und F. Dunn, Soc. *103*, 1613 (1913).

Beckmanns Methode umgelagert, wird es anscheinend maleinoid, labil, und zeigt dann den Schmelzpunkt 95—100°. Im Licht kehrt die fumaroide Konfiguration vom F. P. 118° zurück. Das syn-Benzaldoxim dagegen geht in seine anti-Form über; anti-Piperonaloxim verändert sich nicht [1]). p-Chlorbenzaldoxim und m-Nitro-anisaldoxim verhalten sich ähnlich den Nitrobenzaldoximen.

Achttägige Uviolbelichtung der alkoholischen Lösung von Tolyl-phenylketoxim verwandelte dessen hochschmelzende α-Form zu etwa 40% in die niedrigschmelzende labile. Ebenso, aber zu erheblich geringerem Betrage, wandelte sich das stabile Anisyl-phenyl-Ketoxim vom F. P. 146—147° in das labile Derivat vom F. P. 116—117° [2]).

Solche Konfigurationswechsel sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil nach den Untersuchungen von Hantzsch der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung wesentlich von der Konfiguration des betreffenden Oxims abhängig ist, somit, wenn auch indirekt, dem Einflusse des Lichts in diesen Fällen unterliegt.

Nach Baudisch [3]) soll unter Umständen sogar eine Beckmannsche Umlagerung einfach durch Bestrahlung bestimmter Oxime herbeizuführen sein, was wohl eine Nachprüfung verdiente. (Vgl. S. 1021.)

5. Konfigurationsänderung bei Diazokörpern.

Nach Ciusa [4]) wandelt sich das syn-Cyanür des Tribromdiazobenzols, in trockenem Benzol belichtet, in das anti-Cyanür, während es im Dunkeln unverändert bleibt. Englische Forscher [5]) geben an, daß Lösungen von Diazoniumsalzen in vielen Fällen im Dunkeln lange haltbar sind, im Lichte aber sich zersetzen. Es ist sogar ein photographisches Verfahren auf diesen Umstand gegründet worden (Diazotypie).

6. Chinin.

Chinin bildet im Lichte das zweifellos stereomere Chinidin (Conchinin) [6]).

c) Verschiebung doppelter Bindungen.

Eine sichere Beobachtung der direkten Verschiebung einer Doppelbindung innerhalb einer Kohlenstoffkette liegt bis jetzt anscheinend nicht vor. Im allgemeinen treten Lichtwirkungen dieser Art in den Hintergrund.

d) Intramolekularer Platzwechsel.

1. Bei Nitroverbindungen.

Besonders typisch und charakteristisch ist die 1901 von Ciamician und Silber [7]) aufgefundene Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds in

[1]) R. Ciusa, Rnd. [5], *15*, 721 (1906); G. *37*, 201 (1907).
[2]) Stoermer, B. *44*, 667 (1911).
[3]) O. Baudisch und E. Mayer, B. *45*, 1771 (1912); C. *1912*, II. 844.
[4]) R. Ciusa, Rnd. [5], *15*, II, 136; C. *1906*, II. 1054; siehe auch G. *37*, I, 201 (1907). [5]) K. J. P. Orton u. J. E. Coates, Soc. *91*, 35 (1906); C. *1907*, I, 1031.
[6]) Pasteur, Leverkähn, Kastner, Eders Handbuch, S. 370 (1906); Chastaing, A. ch. *11*, 45 (1877); Weigert, B. *43*, 164, 951 (1910).
[7]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *10*, I, 228—233; B. *34*, 2040 (1901); C. *1901*, I, 1190.

o-Nitrosobenzoësäure, nebenbei die beste und bequemste Darstellungsweise der genannten Säure:[1])

o-Nitrobenzaldehyd o-Nitrosobenzoësäure

Diese Umlagerung vollzieht sich sowohl mit der festen wie mit der in irgendeinem indifferenten Mittel wie Benzol, Äther oder Aceton gelösten Substanz bei Sonnenlicht wie künstlicher Bestrahlung so glatt und rasch, daß es praktisch wenig ausmacht, ob man mit Glas- oder Quarzgefäßen arbeitet. Die m- und p-Verbindung bleiben größtenteils unverändert. Die entsprechenden Nitrososäuren entstehen nicht.

Umlagerung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitroso-benzoësäure durch Sonnenlicht. Man füllt eine flache Flasche aus weißem Glase mit planparallelen Wänden mit einer kaltgesättigten Acetonlösung von o-Nitrobenzaldehyd und setzt sie dem prallen Sonnenlichte aus. Sehr bald scheiden sich an der dem Licht zugekehrten Wand reichlich Kryställchen der o-Nitrososäure aus. Man dreht deshalb nach einiger Zeit die Flasche um, weil sonst die Krystallschicht die Lichtwirkung erheblich behindert, sorgt im übrigen durch zeitweiliges, durch eingebrachte Glasperlen unterstütztes Schütteln für möglichst vollständige Ablösung der Kryställchen von den Flaschenwänden. Dann vollzieht sich die Umlagerung so gut wie quantitativ[2]).

Arbeitet man mit alkoholischer Lösung, so bildet sich o-Nitrosobenzoësäureester. So wurden sowohl der Methyl- wie der Äthylester gewonnen, während mit Isopropylalkohol nach Ciamician und Silber nur die freie Säure entsteht. Letztere, in alkoholischer Lösung belichtet, verestert sich nicht[3]).

Bamberger und Elger[4]) kamen bei etwa sechswöchiger Sonnenbelichtung zu etwas anderen Ergebnissen. Die mit je 3 g o-Nitrobenzaldehyd angestellten Versuche führten zu folgender Tabelle:

angewandter Alkohol	Nitrosobenzoësäureester	Säuren
CH_3OH	1,58 g	0,41 g
C_2H_5OH	1,51	0,85
n-C_3H_7OH	1,00	0,86
i-C_3H_7OH	0,31	2,00
i-C_4H_9OH	1,10	0,80

Der Mechanismus der gleichzeitigen Umlagerung und Veresterung wurde von Bamberger und Elger[4]) aufgeklärt. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich o-Nitrobenzaldehyd wie andere Aldehyde mit Alkohol im Licht acetalisiert, anderseits das o-Nitrobenzdiäthylacetal im Licht unter Alkoholabspaltung o-Nitrosobenzoësäureester bildet, ist der Vorgang folgendermaßen aufzufassen:

---

[1]) Daß ähnliche Umlagerungen manchmal auch auf gewöhnlichem chemischem Wege zu erreichen sind, zeigt die von Friedlaender, B. *28*, 1535 (1895) gemachte Beobachtung, daß α-Nitro-3,8-naphtalindisulfosäure beim Kochen mit Natronlauge glatt in α-Nitroso-α-naphtol-3,8-disulfosäure übergeht.

[2]) Doch scheint die in der Lösung entstehende o-Nitrososäure rasch in die o,o'-Azoxybenzoësäure überzugehen: Bamberger und Elger, A. *371*, 326, Fußnote 15 (1910). [3]) Ciamician und Silber, loc. cit.

[4]) E. Bamberger und F. Elger, A. *371*, 319 (1910); C. *1910*, I, 1244.

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO \xrightarrow[-H_2O]{+2ROH} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OR)_2 \xrightarrow{\text{O-Wanderung}}$$

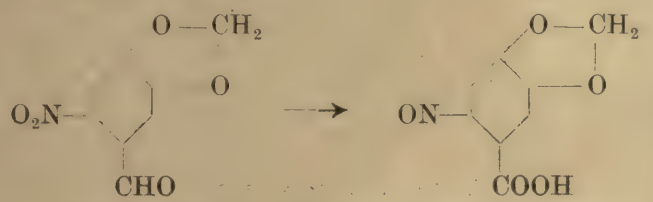
$$ON \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(OR)_2 \longrightarrow ON \cdot C_6H_4 \cdot COOR + ROH.$$

Als Nebenprodukte bei Belichtung der alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd fanden Ciamician und Silber noch o-Azoxybenzoldikarbonsäure und ihren Diäthylester, ferner Nitrobenzoësäureester und wahrscheinlich kleine Spuren von Anthranilsäureester[1]).

Weigert und Kummerer[2]) verfolgten den quantitativen Verlauf der Umlagerung in Acetonlösung, die Kailan nicht für zweckmäßig hält[3]).

Rotes Licht ist auf diese Umlagerung wirkungslos, wirksam dagegen gelbgrünes und noch weit mehr blauviolettes Licht[4]). Die Lösung des Aldehyds in konz. Schwefelsäure wird nur durch blauviolettes Licht umgewandelt, jedoch in eine schwarze Masse unbekannter Natur[5]).

Ähnliche Umlagerungen sind dann in einer ganzen Anzahl durch Sachs und seine Schüler bekannt geworden. So stellte man aus o,p-Dinitrobenzaldehyd[6]) die o-Nitroso-p-Nitrobenzoësäure, aus Trinitrobenzaldehyd die 2,6-Dinitro-2-nitroso-benzoësäure[7]), aus p-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd durch achttägige Sonnenbelichtung mit 80% Ausbeute die p-Chlor-o-Nitroso-benzoësäure[8]), aus p-Brom-o-Nitrobenzaldehyd die p-Brom-o-nitrosobenzoësäure und mit alkoholischer Lösung deren Äthylester her[9]). m- und p-Nitrobenzaldehyd bilden die entsprechenden Nitrososäuren nicht und bleiben im Licht größtenteils unverändert (C. u. S., B. *34*, 2040 (1901)). o-Nitropiperonal lagert sich jedoch analog in o-Nitrosopiperonylsäure um, die sonst kaum zugänglich ist[10]):



o-Nitropiperonal — o-Nitrosopiperonylsäure

Sehr lichtempfindlich und zum Vorlesungsversuch geeignet ist der o-Nitroterephtalaldehyd, der, in Xylollösung besonnt, alsbald Flocken von o-Nitrosoterephtalaldehydsäure ausscheidet[11]):

---

[1]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277; C. *1902*, I, 1190. — Vgl. Bamberger, B. *33*, 1939 (1900); C. *1900*, II, 32.

[2]) Weigert und Kummerer, B. *46*, 1207 (1913).

[3]) Kailan, B. *46*, 1628 (1913).

[4]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277; G. *32*, II, 535; C. *1902*, II, 1087. [5]) Vgl. Friswell, Proc. 96/97, 148; C. *1897*, II, 547.

[6]) Ciamician und Silber, B. *35*, 1992 (1902); Chon und Friedlaender, B. *35*, 1295 (1902).

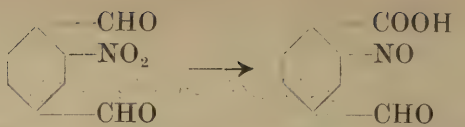
[7]) F. Sachs und Everding, B. *36*, 962 (1903).

[8]) F. Sachs und R. Kempf, B. *36*, 3302 (1903).

[9]) F. Sachs und Sichel, B. *37*, 1870 (1904).

[10]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277 (1902); C. *1902*, I, 1190.

[11]) H. Suida, J. pr. *84*, 829 (1911).



o-Nitroterephtalaldehyd o-Nitrosoterephtalaldehydsäure

Auf Grund einer Reihe von Befunden stellten Sachs und Hilpert[1]) die Regel auf, alle aromatischen Verbindungen, die in o-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe tragen, seien lichtempfindlich. Als Ausnahme hätte freilich der o-Nitrozimtaldehyd zu gelten, der nach Ciamician und Silber[2]) im Licht unverändert bleibt, während die Nitrobenzaldoxime, wie oben erwähnt, immerhin einen Konfigurationswechsel erleiden.

Dagegen folgt dieser Regel das o-Nitrobenzylidenanilin, das bei achttägiger Besonnung mit 44% Ausbeute in o-Nitrosobenzanilid übergeht[3])

$$C_6H_4(NO_2)CH:N\cdot C_6H_5 \rightarrow [C_6H_4(NO)\cdot C(OH):N\cdot C_6H_5] \rightarrow C_6H_4(NO)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

sowie das o-Nitro-p-Chlorbenzylidenanilin, das bei vierwöchiger Besonnung in Toluol 2-Nitroso-4-chlorbenzanilid liefert[4]). Unaufgeklärt sind die aus benzolischem o-Nitrosobenzanilid und aus Dinitrobenzylidenanilin entstehenden Verbindungen (Sachs und Kempf).

Umlagerung des Nitroterephtalaldehyds im Bogenlicht als Vorlesungsversuch. In eine schmale Küvette (von etwa 8 mm innerer Lichte) bringt man eine klare Lösung von einigen Zentigrammen Nitroterephtalaldehyd in Xylol und einen Glasstab, stellt das Gefäß am Beginne der Vorlesung zwischen Geberlinie und Sammelobjektiv eines Skioptikons (220 Volt, 15 Amp.) und stellt am Schirm auf den Glasstab scharf ein; ferner befestigt man auf der Küvette lose einen Buchstaben aus schwarzem Papier an der Seite der Lichtquelle. Nach kurzer Zeit wird die anfangs helle Scheibe am Schirm immer dunkler und nach 20 Minuten verschwimmen die Umrisse des Buchstabens, der Glasstab ist nicht mehr sichtbar. Entfernt man nach etwa 30 Minuten den Buchstaben, so zeigt sich sein umgekehrtes, weißes Bild auf dunklem Grunde fixiert, was sich durch Verschieben der Küvette zeigen läßt; hierbei erscheint die ursprüngliche Lichtscheibe jetzt als dunkle Scheibe auf hellem Grunde befestigt. In dem hellen, bisher unbestrahlten Teile der Küvette sieht man jetzt am Schirm neben dem Glasstab dunkle Flocken in lebhafter Bewegung und am Boden eine leichte Ablagerung von fester Substanz, die am Ende der Vorlesung schon ganz erheblich ist. Ein Kratzen mit dem Glasstab an der weißen Gefäßwand erzeugt dunkle Striche. Der Niederschlag läßt sich am Ende der Vorlesung auf einem kleinen Saugfilterchen sammeln und genügt, um die Reaktionen der entstandenen Nitrososäure zu zeigen.

Sehr lichtempfindlich entsprechend der erwähnten Regel ist wie sein Chlorid und Acetat auch der o-Nitrobenzylalkohol[5]), der in Eisessig und Phenylhydrazin belichtet, schon nach wenigen Sekunden Stickstoff entwickelt, also offenbar in o-Nitrosobenzaldehyd verwandelt wird.

Ebenso wird das o-Nitrophenylmilchsäureketon vom Licht angegriffen. Das Umlagerungsprodukt bildet noch leichter als der Ausgangsstoff, nämlich schon mit gasförmigem Ammoniak, Indigo[5]).

---

[1]) F. Sachs und S. Hilpert, B. *37*, 3425 (1904).

[2]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277; C. *1902*, I, 1190.

[3]) F. Sachs und R. Kempf, B. *35*, 2715 (1902).

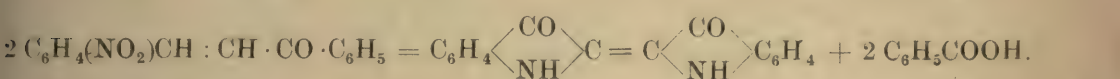
[4]) F. Sachs und Sichel, B. *37*, 1870 (1904). — Siehe auch Sachs und Sichel, B. *36*, 4373 (1903), o-Benzolazobenzanilid aus 2,4-Dinitrobenzylidenanilin, sowie Sachs und Kempf, B. *35*, 2716 (1902) in gleicher Sache.

[5]) F. Sachs und S. Hilpert, B. *37*, 3425 (1904).

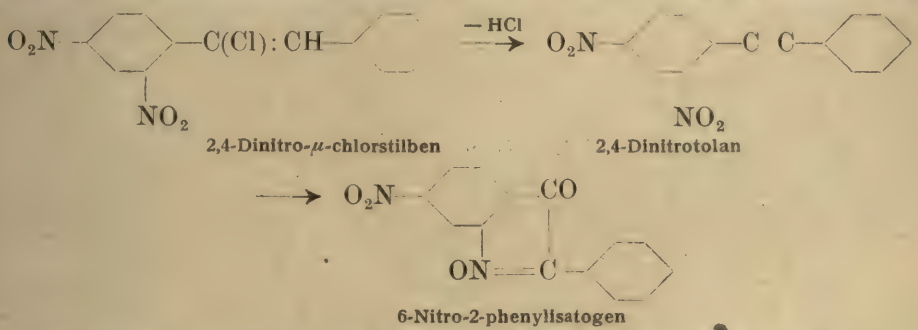
o-Nitrobenzaldehydcyanhydrin liefert o-Nitrosobenzoësäure[1]), p-Nitromandelsäurenitril unter Abgabe von CNH p-Nitrosobenzoësäure[2]).

Die drei Nitrotoluole sind ebenfalls lichtempfindlich[3]). Die o-Verbindung wird nach Suida durch das Licht wohl umgelagert[4]) (siehe auch Photoxydation, S. 964).

Als besonders wichtig ist die von Engler und Dorant[5]) beobachtete Umwandlung des ätherischen o-Nitrobenzylidenacetophenons in Indigo zu erwähnen[6]) (vgl. S. 1004):



Interessant ist der von Pfeiffer[7]) beobachtete und gedeutete Übergang von 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben in 6-Nitro-2-phenyl-isatogen, wobei zunächst Chlorwasserstoffabspaltung, dann Umlagerung angenommen wird:



Umlagerung von 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben in 6-Nitro-2-phenylisatogen im Sonnenlicht unter Chlorwasserstoffabspaltung. Man setzt die konzentrierte Lösung von 1 g Dinitrochlorstilben in Pyridin dem direkten Sonnenlichte aus. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit rot; nach ca. eintägiger Belichtung haben sich auf dem Boden des Gefäßes in reichlicher Menge rote Blättchen abgeschieden. Man filtriert ab und läßt das Filtrat verdunsten, wodurch noch weitere Mengen des roten Körpers gewonnen werden. Aus Pyridin umkrystallisiert bildet er granatrote Blättchen, aus Eisessig erhält man ihn in Form langer Nadeln. F. P. 206°. Ausbeute 0,75 g aus 1 g Ausgangsstoff.

Untersuchungen von Pfeiffer[8]) bestätigen, daß auch hier die o-, nicht die p-ständige Nitrogruppe die Umlagerung des Sauerstoffs vermittelt.

Analog lassen sich eine ganze Reihe von Isatogenderivaten durch Belichtung entsprechender Nitrochlorstilbene gewinnen.

Umwandlung von 2-Nitro-4-carboxäthyl-μ-chlorstilben in 6-carboxäthyl-2-phenylisatogen. Man löst 4 g des Stilbens in Pyridin und setzt 2 Tage lang dem Sonnenlicht aus.

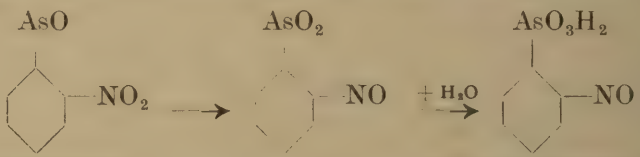
---

[1]) F. Sachs und S. Hilpert, B. *37*, 3425 (1904).
[2]) G. Heller, B. *46*, 280 (1913).
[3]) G. Ciamician und P. Silber, Rnd. [5], *11*, I, 277; C. *1902*, I, 1190.
[4]) H. Suida, C. *1913*. 1015.
[5]) Engler und Dorant, B. *28*, 2497 (1895).
[6]) Diese Umsetzung wäre ihres vorwiegend synthetischen Charakters wegen eher im Abschnitt „Photosynthesen" zu besprechen, wenn sie nicht eine den von Bodforss (s. S. 1021) bei Glycidoketonen beobachteten ähnliche Umlagerung einschlösse.
[7]) P. Pfeiffer, B. *45*, 1819 (1912).
[8]) Pfeiffer, loc. cit., und Pfeiffer und Kramer, B. *46*, 3662 (1913): Aus o-p-Dinitrotolan wurde hier im Sonnenlicht ebenfalls das Nitrophenylisatogen vom F. P. 206° erhalten.

Schon nach kurzer Belichtung färbt sich die Lösung rot. Beim Verdunsten des Pyridins scheidet sich das Umwandlungsprodukt in reichlicher Menge aus. Ausbeute 2 g. Man krystallisiert, wenn nötig, aus Pyridin um und erhält so lange, flache, glänzende orangefarbene Nadeln vom F. P. 138°.

Auch das 2,2-Dinitrotolan färbt sich, in Pyridinlösung besonnt, ebenso wie das 2,2′-Dinitro-μ-chlorstilben rot bis orange, indem wohl auch hier ein Isatogenderivat entsteht. Isoliert wurde ein solches aus 2-Nitro-4-cyan-μ-chlorstilben.

Von Karrer[1]) wurde die photochemische Umlagerung des 2-Nitrophenylarsenoxyds in 2-Nitrosophenylarsinsäure aufgefunden:



2-Nitrophenylarsenoxyd — 2-Nitrophenylarsinsäure

Umlagerung von 2-Nitrophenylarsenoxyd in 2-Nitrophenylarsensäure durch Sonnenlicht. 3 g 2-Nitrophenylarsenoxyd werden in 30 ccm gewöhnlichem, wasserhaltigem Äther suspendiert und tropfenweise soviel alkoholische Salzsäure zugefügt, bis Lösung eingetreten ist. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird hierauf in eine Bombenröhre oder in ein ähnliches Gefäß eingefüllt, durch Gummistopfen und Paraffinkappe vollkommener Luftabschluß hergestellt und die Röhre während einiger Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit haben sich an den Wänden und am Boden reichliche Mengen gelbbrauner Kryställchen abgeschieden. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Wie wir sahen, ist es im wesentlichen eine Wanderung von Sauerstoff, die diese Art von Umlagerung kennzeichnet. Das Gleiche gilt für den folgenden Abschnitt sowie für Abschnitt 5 und 6 (S. 1021).

2. Bei Azoxyverbindungen.

Hierher gehört die von Baudisch[2]) festgestellte lichtchemische Bildung von Oxyazonaphtalin aus α-Azoxynaphtalin

α-Azoxynaphtalin — 2-Oxy-α-Azonaphtalin

Derartiger Umlagerungen dürften sich im Laufe der Zeit wohl noch weitere ergeben. Da manche Oxyazoverbindungen Farbstoffe sind, sind solche Vorgänge nicht ohne ein besonderes Interesse.

Erwähnt seien noch die verschiedenen lichtchemischen Indigosynthesen, die zeitweise eine beträchtliche Rolle spielten, so die Umwandlung des Nitrophenylmilchsäureketons, der Methylanthranilsäure usw. In Aceton gelöst dem Sonnenlicht ausgesetzt bilden diese Verbindungen nicht selten rasch augenfällige Mengen des Farbstoffs.

---

[1]) P. Karrer, B. *47*, 1784 (1914); C. *1914*, II, 619.

[2]) O. Baudisch und R. Fürst, B. *45*, 3426 (1912); C. *1913*, I, 286. — Vgl. auch O. Baudisch, Ch. Z. *35*, 1141; C. *1911*, II, 1662. (Photochemische Entwicklung von Färbungen auf tierischer Faser zu Farben außerordentlicher Echtheit und Leuchtkraft.)

3. Bei Halogenyl-arylamin-Verbindungen.

Bromylanilin geht im Licht leicht in p-Bromanilin, Bromyl-acetanilid in p-Bromacetanilid, Chlorylacetanilid im Tropenlicht in p-Chloracetanilid über[1]).

4. Bei Aryl-nitrosaminen.

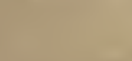
Bamberger erwähnt gelegentlich, daß das Nitrosamin des Methylanilins allein durch Belichtung in p-Nitroso-Methylanilin übergeführt werden könne. Die betreffende Literaturstelle konnte der Verfasser bis jetzt nicht auffinden.

5. Bei Oximen.

Nach einer Bemerkung von Baudisch und Mayer[2]) läßt sich unter Umständen sogar die Beckmannsche Umlagerung lichtchemisch bewirken. Ein Beispiel ist aber bis jetzt nicht angegeben und dürfte auch nicht leicht zu erbringen sein. (Vgl. S. 1015.)

6. Bei Glycidoketonen.

Bodforss[3]) beobachtete in einigen Fällen den Übergang der Gruppe



$$-CO-CH-CH- \quad \text{in} \quad -CO-CH_2-CO-$$

Ein Wasserstoffatom wandert von einem Kohlenstoffatom an das benachbarte, indem unter dem Einfluß des Lichts die Sauerstoffbrücke zerreißt und neben einem Methylen ein neues Carbonyl entsteht.

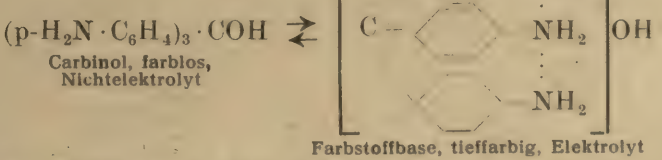
So bildet sich aus Benzoyl-phenyläthylenoxyd Diphenylaceton,

$$C_6H_5CO\cdot CH-CH\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5,$$

ganz analog die entsprechenden 1,3-Diketone aus dem p-Chlor- und dem m-Nitro-phenyl-Derivat, und es werden sich wohl noch eine Anzahl ähnlicher Fälle auffinden lassen.

7. In der Triphenylmethanreihe.

Alkoholische oder auch Äther-, Benzol- und Chloroform-Lösungen der Leukocyanide von p-Rosanilin, Krystallviolett, Victoriablau, Malachit- und Brillant-grün sowie der Karbinolbasen aus Krystallviolett und Malachitgrün verfärben sich sowohl im Sonnen- wie im zerstreuten Tageslicht. Am wirksamsten ist dabei der langwellige Teil des Ultravioletts. Es besteht ein umkehrbares photochemisches Gleichgewicht z. B. bei den Karbinolbasen[4]):



[1]) Siehe z. B. Dhar, C. *1922*, I, 114.

[2]) Baudisch und Mayer, C. *1912*, II, 844.

[3]) Sven Bodforss, B. *51*, 214 (1918); C. *1918*, I, 533. — Vgl. auch Bodforss, B. *49*, 2795 (1916); C. *1917*, I, 218 und B. *51*, 142 (1918); C. *1919*, I, 283; C. *1919*, III, 823.

[4]) J. Lifschitz und Ch. L. Joffé, Z. ph. C. *97*, 426; C. *1921*, III, 220.

e) Polymerisationen.

Polymerisationen können unter Kernsynthesen, d. h. unter Vergrößerung des Kohlenstoffskeletts der Ausgangssubstanz, und ohne solche verlaufen. Von einer Einteilung in diesem Sinne ist angesichts der einzelnen Vorgängen noch anhaftenden Ungewißheit abgesehen worden. Als in jedem Fall synthetische Prozesse gehören sie ebenso gut in die Gruppe II „Photosynthesen". Es ist aber größeres Gewicht auf den photomeren als auf den photosynthetischen Charakter dieser Reaktionen gelegt und dementsprechend ihre Behandlung im vorliegenden Abschnitt vorgezogen worden.

Die besondere Wichtigkeit dieser Vorgänge erhellt aus dem Assimilationsprozeß der Pflanzen, deren Kohlehydratbildung sicher als eine Polymerisation, vielleicht als eine Photopolymerisation lichtsynthetisch erzeugter Primärprodukte aufzufassen ist. Hierüber muß auf die fesselnden Monographien von Willstätter-Stoll[1]), „Untersuchungen über das Chlorophyll", und „Die Assimilation der Kohlensäure" verwiesen werden.

Nur ungesättigte Verbindungen unterliegen der Photopolymerisation. In einzelnen Fällen wirkt das Licht nur als Beschleuniger einer schon im Dunkeln vor sich gehenden, in anderen, soweit sich dies beobachten läßt, als Erzeuger, und wieder in anderen als Richtungsveränderer der Polymerisation. In den letzten Fällen ist von vornherein mit mindestens zwei Polymeren des Ausgangsstoffs zu rechnen. Wirkt aber das Licht isomerisierend und gleichzeitig auf jedes der Isomeren polymerisierend, so steigt die Zahl der möglichen Endprodukte gleich auf mindestens sechs, indem die beiden Isomeren nicht nur mit sich selbst, sondern auch wechselseitig in Verbindung treten können, Vorgänge wie sie unten bei der Zimtsäure zu besprechen sind.

Häufig ist die Polymerisation mit einer großen Änderung der Lichtabsorption verbunden[2]) und gibt sich dadurch zu erkennen.

Die Photopolymerisationen verlaufen exotherm. Das Polymere schmilzt und siedet höher als das Monomere, ist weniger löslich und weniger reaktiv als dieses, somit stabiler als die Ausgangsform[3]). Doch können sich diese Verhältnisse bei Temperatursteigerung umkehren, in welchem Falle dann unter Umständen Rückverwandlung des Polymeren in das Monomere, die Depolymerisation, eintritt (Polyterpene → Terpene, Metastyrol → Styrol, Truxillsäure → Zimtsäure). Davon abgesehen finden sich unter den Photopolymerisationen auch lichtchemisch umkehrbare neben nicht umkehrbaren Reaktionen.

Es ist durchaus nicht belanglos für den Vorgang der Photopolymerisation, ob ein Stoff für sich oder in Lösung, in festem, geschmolzenem oder gasigem Zustand dem Licht ausgesetzt wird. Wenigstens sind zwischen festen Stoffen und ihren Lösungen in dieser Beziehung durchgreifende Unterschiede festgestellt, so bei der Zimtsäure.

Da Hand in Hand mit der Polymerisation eine wesentliche Erhöhung des Siedepunkts, meistens auch eine Absättigung von Doppelbindungen geht, so liegt auf der Hand, daß unter Umständen namhafte Änderungen

---

[1]) Berlin, Julius Springer (1913 u. 1918).
[2]) H. Stobbe, B. *44*, 960 (1911); *45*, 3398 (1912); *52*, 1027 (1919).
[3]) Vgl. M. Roloff, Z. ph. C. *26*, 337 (1898) bzw. Fußnote 4 auf S. 1007.

etwaiger Riechstoffeigenschaften, von Färbungen usw. eintreten können. So wird das stark riechende Phenylbutadiën bei der Photopolymerisation vollkommen geruchlos[1]), der Phenylacetaldehyd im Geruch stark vermindert, die dunkelgelbe Zinnamylidenmalonsäure farblos usw.[2]).

Von **unorganischen Stoffen** geht bekanntlich das Schwefeltrioxyd unter dem Einfluß des Lichts erheblich rascher als im Dunkel in ein Polymeres von höherem Schmelz- und Siedepunkt über und wird deshalb zweckmäßig vor Licht geschützt aufbewahrt. Cyan verwandelt sich in Paracyan[3]) z. T. schon im Sonnenlicht, stärker im Quarzquecksilberlicht[4]). Der photochemische Übergang von Sauerstoff in Ozon ist unter „Oxydation" auf S. 974, 975 besprochen.

Von **organischen Verbindungen** ist zunächst die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Acetylen, Äthylen u. dgl. zu erwähnen. Mit ultravioletten Strahlen behandelt, verkleinern die beiden genannten ihr Volum und geben feste wie flüssige Polymere, so daß Landau die Ultraviolettbelichtung sogar unter die gasanalytischen Methoden aufgenommen wissen will[5]). Die Polymerisation des Acetylens tritt erst im mittleren Ultraviolett ein[6]). Acetylen und seine Abkömmlinge liefern unter Trimerisierung Benzol bzw. Benzolderivate, während Äthylen und andere Olefine eine Dimerisierung erleiden. Auch im Gemisch mit Wasserstoff ergibt das Acetylen 33% eines braunen Niederschlags, ohne daß Wasserstoffabnahme eintritt[7]). Äthylen lieferte bei zweistündiger Bestrahlung ein flüssiges und ein wachsartiges, ranzig riechendes Polymeres unter 11% Volumabnahme[8]).

Die Beschleunigung der schon im Dunkeln lebhaft vor sich gehenden Dimerisierung des Cyclopentadiens zum Di-cyclo-pentadien ist selbst bei starker ultravioletter Bestrahlung nur sehr gering[9]).

Styrol verwandelt sich im Sonnenlicht sowohl für sich wie in Benzollösung in das polymere m-Styrol[10]), während dieses in benzolischer Lösung im Uviolröhrchen besonnt zum Teil wieder in Styrol übergeht. Beide Vorgänge streben offenbar einem Gleichgewicht zu. Die Polymerisation verläuft nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit, sondern im späteren Stadium schneller als zu Anfang (Autokatalyse). Vorbelichtetes Styrol polymerisiert sich

[1]) H. Stobbe und F. Rems, B. *45*, 3498 (1912).

[2]) C. Liebermann, B. *28*, 1440 (1895). — Vgl. Stobbe und Rücker, B. *44*, 869 (1911), (Polymerisierung des Cinnamylidenacetophenons): S. Ruhemann, Soc. *85*, 1458 (1904), (Cinnamylidenacetylaceton).

[3]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1169; C. *1910*, II, 63.

[4]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *155*, 207; C. *1912*, II, 1179.

[5]) M. Landau, C. r. *155*, 403; C. *1912*, II, 1059. — In der Herstellung von „Uviolöl", einem sehr reinen und hellen Leinölfirnis (Heymann u. Co., Frankfurt a. M.), haben die ultravioletten Strahlen eine technische Anwendung gefunden, die ebenfalls auf Polymerisation beruht.

[6]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *155*, 207; C. *1912*, II, 1179.

[7]) D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. *150*, 1169; C. *1910*, II, 63.

[8]) Berthelot und Gaudechon, l. c.

[9]) H. Stobbe und F. Dünnhaupt, B. *52*, 1436 (1919); siehe auch Stobbe und Reuß, A. *391*, 151 (1912).

[10]) Simon, A. *31*, 287 (1839). — J. Blyth und A. W. Hofmann, A. *53*, 289 (1845). — M. Berthelot, Bl. [2], *6*, 294 (1866). — Krakau, B. *11*, 1260 (1878). — Lemoine, C. r. *125*, 530 (1897); *129*, 719 (1899).

schneller als nicht vorbelichtetes (photochemische Nachwirkung[1])). Stilben gab in Benzollösung bei mehr als zweijähriger Insolation dimolekulares Stilben[2]). Während bei Belichtung benzolischen Stilbens schon nach 3 Tagen die Bildung des Polymeren an der Erhöhung des Brechungsexponenten zu erkennen ist, bleibt in Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Pyridinlösung eine Veränderung des Kohlenwasserstoffs, von geringen Verharzungen abgesehen, aus. Die Polymerisation hängt also sehr vom Lösungsmittel ab oder das Gleichgewicht Stilben $\rightleftarrows$ Distilben neigt bei den genannten Lösungsmitteln ganz nach der linken Seite. Eine Depolymerisation benzolischen Distilbens analog der des Metastyrols im Sonnenlicht war nicht zu beobachten[3]). Gepulvert unter einer Glasglocke 12 Monate besonnt, gab es eine schwarze, aus dem Ausgangsstoff, Benzoësäure und Harz bestehende Masse[4]), die also zum Teil eine Autoxydation erlitten hatte, während Stoermer — B. *42*, 4871 (1919) — durch achttägige Ultraviolettbelichtung eine gelbe Masse gewann, die Isostilben enthielt. Im kurzwelligen Licht war mithin eine Isomerisierung eingetreten[5]).

Phenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, polymerisiert sich langsam schon im Dunkeln (schätzungsweise 12—13% in 2½ Monaten), sehr viel schneller aber im Tageslicht (ca 75—76% in 2½ Monaten) zum Bisphenylbutadiën, und ein 7 Monate belichtetes Präparat erwies sich als fast völlig dimerisiert[6]).

Besonders interessant verhält sich das Anthracen. Bei 170° in siedendem Phenetol gelöst und in einem Quarzgefäß ultravioletten Strahlen ausgesetzt, bildet es reichlich Dianthracen[7]). Dagegen geht in siedendem Phenetol suspendiertes Dianthracen im Dunkeln innerhalb 17 Stunden unter Umwandlung in Anthracen vollständig in Lösung. Die Reaktion ist also umkehrbar und hat Weigert zu einer Reihe von Untersuchungen gedient.

Dihydroanthracen wandelt sich im Sonnen- oder Bogenlicht sehr leicht im Gegensatz zu Literaturangaben unter Abspaltung von Wasserstoff in Paranthracen um[8]).

Von sauerstoffhaltigen Verbindungen sei zunächst der Formaldehyd erwähnt, der sich im Licht polymerisiert. In wässeriger Lösung belichtet, bildet er in erster Linie Glykolaldehyd,

$$2\,CH_2O = CH_2OH \cdot CHO,$$

daneben Ameisensäure in mit der Dauer der Belichtung zunehmender Menge[9]). Auch bei Gegenwart wässerigen Ferrichlorids und unter Luftabschluß belichtet, bildet er zuerst Glykolaldehyd, der dann zu Glyoxal oxydiert

---

[1]) H. Stobbe und Posnjak, A. *371*, 259 (1910); H. Stobbe, B. *47*, 2701 (1914); A. *409*, 1 (1914).

[2]) G. Ciamician und P. Silber, B. *35*, 4129 (1902); C. *1903*, I, 160.

[3]) H. Stobbe, B. *47*, 2703 (1914).

[4]) Ciamician und Silber, B. *36*, 4266 (1904).

[5]) H. Stobbe, J. pr. (N. F.), *90*, 552 (1914).

[6]) H. Stobbe und F. Reuß, B. *45*, 3496 (1912).

[7]) Luther und Weigert, Z. ph. C. *51*, 297 (1903); *53*, 395 (1905). — Byk, Z. ph. C. *62*, 454 (1914).

[8]) H. Meyer und Eckert, M. *39*, 241 (1918).

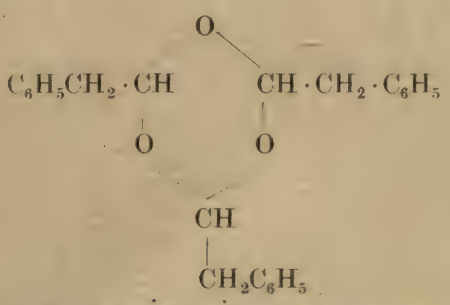
[9]) Pribram und Franke, B. *44*, 1035 (1911); M. *33*, 415; C. *1912*, II, 322.

wird[1]). Hierüber siehe weiteres unter „Photooxydationen" (S. 985). Daß wasserfreies Chloral bei der Belichtung sich polymerisiert, wurde schon S. 985 erwähnt[2]).

Stark beschleunigt wird die im Dunkeln kaum erkennbare Polymerisation von Itakonsäureäthylester durch Belichtung. Unähnlich dem Metastyrol läßt sich der Polyitakonsäureester, der übrigens noch ungesättigten Charakter zu haben scheint, durch Hitze nicht in das Monomere depolymerisieren, zerfällt vielmehr in leichtflüchtige andere Stoffe[3]). Phenylitakonsäureester polymerisiert sich schon im Dunkeln, im Licht mit starker Beschleunigung, jedoch viel langsamer als der Itakonsäureester[4]).

Benzaldehyd liefert im Licht ein Trimeres[5]) sowie ein Isomeres desselben[6]), Phenylacetaldehyd schon im Dunkeln und ohne Katalysator ein zähflüssiges Poly-(vielleicht Penta-)meres. Bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht kommt der Vorgang scheinbar zum Stillstand, um in der darauffolgenden Dunkelperiode um so schneller zu verlaufen (photochemische Nachwirkung). Die Erscheinung erklärt sich vielleicht so, daß der spontan erfolgenden Dunkelreaktion, der Polymerisation, eine lichtempfindliche Gegenreaktion, die Depolymerisation, zuwiderläuft. In langwelligem Licht wird der Phenylacetaldehyd bei Abwesenheit von Katalysatoren teils zu dem zähflüssigen Polymeren, teils zu Triphenylparaldehyd polymerisiert. Letzterer spielt dabei nicht etwa die Rolle einer Zwischenstufe, denn er bleibt bei 100stündiger Bestrahlung an der Quarzquecksilberlampe unverändert. Vielmehr sind beide Vorgänge unabhängig voneinander. Gegenwart von Wasser verzögert die Polymerisation sowohl im Dunkeln wie in langwelligem Licht[7]).

Die — auch durch mehrtägige Einwirkung 23%iger Schwefelsäure[8]) zu erzielende — Trimerisierung zum Triphenylparaldehyd der mutmaßlichen Konstitution



[1]) A. Benrath, J. pr. [2], *86*, 336; C. *1912*, II, 1342. Ob auch die durch chemische Agentien zu bewirkende Trimerisierung des Formaldehyds zu Trioxymethylen durch Belichtung erzielt bzw. beschleunigt werden kann, steht noch dahin. Über Trimerisierung des Phenylacetaldehyds durch Licht siehe oben.

[2]) Lemoine, C. r. *93*, 514 (1881).

[3]) H. Stobbe und A. Lippold, J. pr. [N. F.], *90*, 336 (1914).

[4]) H. Stobbe, J. pr. (N. F.), *90*, 553 (1914).

[5]) Mascarelli, C. *1907*, I, 33. — Ciamician und Silber, Rnd. [5], *18*, I, 216; C. *1909*, I, 1557.

[6]) Ciamician und Silber, B. *44*, 1558 (1911); C. *1911*, I, 132.

[7]) H. Stobbe und A. Lippold, J. pr. (N. F.), *90*, 277 (1914).

[8]) Stobbe und Lippold, J. pr. (N. F.), *90*, 280 (1914). — Wässerige Salzsäure liefert nach den gleichen Autoren ein geruchloses, amorphes, beim Erhitzen den Ausgangsstoff regenerierendes Polymeres, Chlorwasserstoff eine klebrige, fadenziehende

führt natürlich zum Verlust der Aldehydeigenschaften, darunter auch des Geruchs, denn das Trimere ist völlig geruchlos und bildet Krystalle vom Schmp. 155—156°. Sie destillieren im Kathodenvakuum fast unzersetzt, werden aber bei 13 mm teilweise und bei Atmosphärendruck völlig zum monomeren Aldehyd depolymerisiert[1]).

Zimtaldehyd gibt im Licht ein Gemisch von Polymeren[2]). Anethol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH_3$, verändert sich ebenfalls im Licht. Doch ist das von de Varda[3]) als „Photoanethol" bezeichnete Produkt nichts anderes als Di-p-methoxystilben[4]).

Cinnamylidenacetylaceton $C_6H_5CH : CH \cdot C(COCH_3)_2$ dimerisiert sich nach Ruhemann[5]) im Licht unter Verlust seiner gelben Farbe. Analog geht das gelbe Cinnamylidenacetophenon[6]) in ein weißes dimeres Keton über. Solche Polymerisationserscheinungen lassen sich nach Stobbe[7]) in bequemer Weise mit Hilfe der Ultraviolettspektroskopie verfolgen. Sie sind wie auch die der unten besprochenen dunkelgelben Cinnamylidenmalonsäure Beispiele einer durch Belichtung eintretenden Bleichung[8]).

In der Reihe der aromatischen Säuren wurde die erste Photopolymerisation wohl an der Cinnamylidenmalonsäure durch Liebermann[9]) beobachtet. Daß es sich hierbei um eine Dimerisierung handelt, wurde von Riiber nachgewiesen[10]). Im gleichen Jahre wie Liebermann fanden Bertram und Kürsten[11]) die Photodimerisation der β-Methylcumarsäure zu einer Säure, in der sie einen Tetramethylenring annahmen

$$2\,\underset{\beta\text{-Methylcumarsäure}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH} \rightarrow \begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH - CH \cdot COOH \\ | \qquad\qquad | \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH - CH \cdot COOH. \end{matrix}$$

Dahin gehen auch die etwas späteren, auffallend wenig beachteten Beobachtungen Stroems, der pulverisierte Cumar-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Allylcumar-säure durch 3—14tägige Besonnung in die entsprechenden Biscumarsäuren verwandelte und auch bereits das Ausbleiben des Vorganges bei den alkoholischen Lösungen der Säuren wahrnahm[12]).

Besonderes Interesse beanspruchen wie die Photoisomerisationen, so auch die Photopolymerisationen der

---

Masse. Zweitägiges Stehen mit wasserfreier Ameisensäure läßt den Aldehyd dagegen fast unverändert, Eisessig erzeugt eine schwach gelbe Flüssigkeit, Alkalien und Piperidin ein dimeres, sich bei 90—100° lebhaft in den monomeren Aldehyd zurückverwandelndes Harz.

[1]) Stobbe und Lippold, loc. cit., S. 281.

[2]) Ciamician und Silber, loc. cit.

[3]) de Varda, G. *21*, 183 (1891); C. *1891*, I, 788.

[4]) Hoering und Grälert, B. *42*, 1204 (1909). — S. a. Ber. von Schimmel & Co., Oct. *1904*, 38, sowie Gildemeister-Hofmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl., Bd. 1, S. 496 und 497, Bd. 3, S. 367 (Jul. Springer, Berlin 1910).

[5]) S. Ruhemann, Soc. *85*, 1458 (1904); C. *1905*, I, 171.

[6]) H. Stobbe und Rücker, B. *44*, 869 (1911); H. Stobbe, B. *44*, 961 (1911).

[7]) Stobbe, B. *44*, 963 (1911). [8]) Vgl. H. Stobbe, B. *44*, 960 (1911).

[9]) C. Liebermann, B. *28*, 1440 (1895).

[10]) C. N. Riiber, B. *35*, 2411 (1902). — Siehe auch H. Stobbe, B. *45*, 3397 (1912).

[11]) J. Bertram und R. Kürsten, J. pr. *51*, 322 (1895); B. *28*, R. 387 (1895).

[12]) K. T. Stroem, B. *37*, 1383 (1904); C. *1904*, I, 1343. — Vortrag a. d. skandin. Naturf.-Vers. Stockholm 1898; Ref.: Farm. Lid. Kristiania 1898, Nr. 10, S. 161.

Zimtsäuren

Feste — auch in Flüssigkeiten suspendierte — Zimtsäure kann sich im Licht sowohl dimerisieren wie isomerisieren, flüssige — Schmelze wie Lösung — nur isomerisieren. Im vorliegenden Abschnitt wird somit das photochemische Verhalten der festen Säure und dies nur soweit zu betrachten sein, wie Polymerisationsvorgänge ins Spiel kommen, wobei wir uns erinnern werden, daß vier verschiedene — namentlich von Biilmann[1]) gekennzeichnete — feste Zimtsäuren, die gewöhnliche oder *trans*-Säure vom Schmelzpunkt 133° und drei *cis*-Säuren vom Schmelzpunkt 42° (Iso-Zimtsäure von Erlenmeyer sen.), 58° (Iso-Zimtsäure von Liebermann) und 68° (Allo-Zimtsäure von Liebermann) zu unterscheiden sind.

Die Dimerisierung führt wohl zu Diphenyltetramethylendicarbonsäuren der Formeln I und II, deren jede wieder in sechs verschiedenen Raumformen denkbar ist, und die von Stoermer als Truxill- und Truxinsäuren bezeichnet werden[2]):

I $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH$ / $HOOC \cdot CH - CH \cdot C_6H_5$

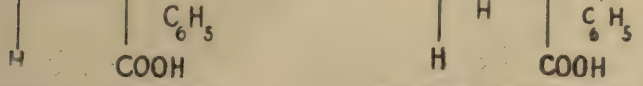
Truxillsäuren
(*α*-, *β*-, *γ*-, *δ*-, *ε*- und *ζ*-Säure)

II $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH$ / $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH$

Truxinsäuren
(*α*-, *β*-, *γ*-, *δ*-, *ε*-, *ζ*- und neo-Säure)

Sicher bewiesen ist das Vorhandensein eines Tetramethylenringes in diesen Säuren nach de Jong bis jetzt noch nicht. Wir kennen sechs verschiedene Truxill-, aber sieben verschiedene Truxin-säuren, und nach Stoermer ist namentlich durch die Auffindung der siebenten oder *neo*-Truxinsäure der Nachweis erbracht, daß es sich um struktur-, nicht einfach stereo-chemische Unterschiede der beiden Gruppen handelt.

Langwelliges Uviollicht polymerisiert die feste *trans*-Zimtsäure vornehmlich zu *α*-Truxillsäure.

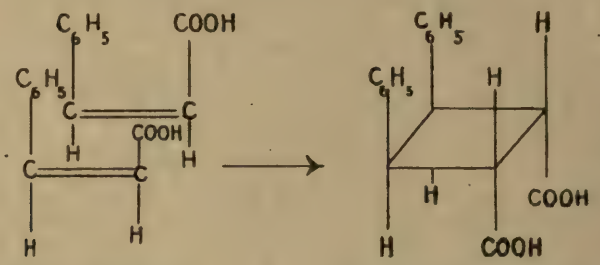


2 Molekeln *trans*-Zimtsäure → *α*-Truxillsäure (Raumformel s. Stoermer)

[1]) E. Biilmann, B. *42*, 182, 1443 (1909): *43*, 568 (1910); C. *1909*, I, 529, 1928: *1910*, I, 1022, weist die drei *cis*-Säuren als chemisch identische und nur krystallographisch verschiedene Formen der maleinoiden Säure nach, wofür auch die elektrische Leitfähigkeit und nach Stobbe, B. *43*, 504 (1910); C. *1910*: C. I. 1022, das optische Verhalten spricht.

[2]) Wir gebrauchen mit Stoermer den Namen „Truxinsäure", nicht aber Benennungen wie „Betruxin"-, „Deltruxin-", „Zetruxin"-säure usw., die die generelle Kennzeichnung der Raumformen durch Vorzeichen ohne nennenswerten Ertrag unterbrechen. Näheres über die Dimerisationen der Zimtsäure siehe A. W. K. de Jong, Kon. Akad. Wet. *20*, 55 (1911): *23*, 1255 (1915): *24*, 264, 568 (1915): *26*, 548 (1917): *26*, 1158 (1918): *27*, 424, 1219, 1424 (1919): Rec. *30*, 204 (1911): *37*, 249, 258 (1912): C. *1912*, II, 935: *1919*, III, 1000; *1922*, I, 745: B. *55*, 463 (1922). — Stoermer

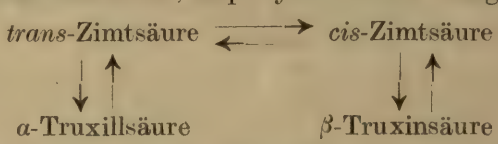
die festen *cis*-Zimtsäuren unter den gleichen Bedingungen zu β-Truxinsäure[1]),



2 Molekeln *cis*-Zimtsäure β-Truxinsäure (wahrscheinliche Raumformel[2])

so als ob intermediär *trans*-Zimtsäure gebildet, nunmehr aber je zwei und zwei Molekeln nicht wie vorhin in entgegengesetzter, sondern in gleicher Lage aneinandergelagert worden wären.

Außerdem werden die stereoisomeren festen Monomeren durch Licht wechselseitig isomerisiert, ferner die Dimeren durch kurzwelliges Licht zu denjenigen Säuren, aus denen sie selbst durch Polymerisation entstanden sind, depolymerisiert. Es gibt also das Schema



Das Gesagte erklärt, weshalb die *trans*-Säure an der viel kurzwelliges Licht entsendenden Quarzlampe in 364 Belichtungsstunden zu 97,6% unverändert blieb und nur 2% an Dimeren ergab, während sie an der Sonne in 23 Tagen (= etwa 161 Sonnenlichtstunden) 85,7% α-Truxillsäure lieferte[3]). Es tritt hier die depolymerisierende Wirkung der kurzwelligen Strahlen des Quecksilberlichtes in Erscheinung.

Die Dimerisierung der gewöhnlichen (*trans*-)Zimtsäure durch Sonnenlicht wurde zuerst von Bertram und Kürsten[4]) beschrieben. Sie fanden auch, daß hierbei die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen — letztere mit der nunmehr wie oben zu machenden Einschränkung — die wirksamen sind. Denn in braungelben Flaschen blieb die Polymerisierung bei viermonatlicher Belichtung vollkommen aus, während sie in weißen Flaschen innerhalb 14 Tagen fast vollendet war. Dieser von Riiber[5]) zuerst übersehene, dann bestätigte Befund ermöglicht die noch heute bequemste Darstellungsweise der sonst nicht leicht zu gewinnenden α-Truxillsäure.

Photodimerisation von gewöhnlicher (*trans*-) Zimtsäure zu α-Truxillsäure im Sonnenlicht[6]). Auf der Glasscheibe eines zur Photographie oder zum Lichtpaus-

und Foerster, B. *52*, 1255 (1919); Stoermer und Emmel, B. *53*, 497 (1920); Stoermer und Lange, B. *54*, 77, 96 (1921); Stoermer und Scholtz, B. *54*, 85 (1921); Stoermer und Bachér, B. *55*, 1860 (1920). — H. Stobbe, B. *52*, 666, 1021 (1919).

[1]) Raumformel der α-Truxillsäure Stoermer und Bachér, B. *55*, 1869 (1922).

[2]) Stoermer und Scholtz, B. *54*, 85 (1921) und l. c. 1861. — de Jong, Kon. Ak. Wet. *26*, 548 (1917). [3]) Stobbe u. Steinberger, B. *55*, 2229; 2230 (1922).

[4]) J. Bertram und R. Kürsten, J. pr. *51*, 322 (1898).

[5]) C. N. Riiber, B. *35*, 2908 (1902); C. *1902*, II, 1045. — Siehe auch Ciamician und Silber, B. *35*, 4128 (1902). [6]) C. N. Riiber, B. *35*, 2908 (1902).

verfahren gebräuchlichen Kopierrahmens wird mittels eines Siebes trockene, feingepulverte gewöhnliche Zimtsäure gleichmäßig und in solcher Menge verteilt, daß ca. 1,5 g Säure auf den Quadratzentimeter kommen, das Pulver vorsichtig mit Glanzpapier bedeckt, mit der Glasscheibe überspannt und der Sonne ausgesetzt. Nach 3 ½ Wochen Stehen, mit etwa 50 Stunden Sonnenbelichtung, werden 10 g mit Äther ausgewaschen, das Ungelöste mit Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, wodurch 7 g schon sehr reine α-Truxillsäure gewonnen werden. Analysenrein erhält man sie durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroin. Die Säure krystallisiert aus wässerigem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 275°.

Es sei betont, daß die vorstehende Dimerisation nur mit dem trockenen[1]) oder dem in Wasser[2]) oder Paraldehyd[3]) suspendierten Krystallpulver der Säure sich vollzieht. In alkoholischer (auch in ätherischer und acetonischer) Lösung bleibt sie aus[4]) und es entsteht bei der Belichtung nur Zimtsäureester, und ebenso wird der in Paraldehyd gelöste Anteil nicht dimerisiert, während der ungelöste vollständig in α-Truxillsäure übergeht[5]). Stobbe konnte übrigens neuerdings die *trans*-Säure vom Smp. 133° auch durch bloßes Erhitzen in Äthylenbromid — nicht aber der Substanz für sich oder in Wasser, Naphtalin oder Xylol — zu etwa 2% in α-Truxillsäure verwandeln, woraus zu schließen ist, daß das Licht nur als beschleunigender Faktor anzusehen ist. Die besondere Wirkung des Äthylenbromids dürfte auf die Abspaltung von Bromwasserstoff zurückzuführen sein[6]).

Da, wie aus dem Schema auf S. 1028 ersichtlich, auch schon die feste *trans*-Zimtsäure durch Belichtung zum Teil in *cis*-Säure und letztere im Licht teilweise in β-Truxinsäure verwandelt wird, so nimmt es nicht wunder, wenn Stoermer[7]) bei der Belichtung der *trans*-Säure auch eine kleine Menge β-Truxinsäure erhält. Daneben findet er auch etwas ε-Truxillsäure, und de Jong[8]) bei der Belichtung fester Zimtsäuresalze durch die Tropensonne Javas außerdem noch γ-Truxill- und δ-Truxinsäure sowie eine weitere Säure vom Schmelzpunkt 230°. Stobbe[9]) hat bei Besonnung reiner gepulverter *trans*-Säure in 23 Belichtungstagen neben Ausgangsstoff nur α-Truxillsäure (87,5%) beobachtet.

Gepulverte *cis*-Säure (Schmp. 58°) ergab bei vierwöchiger Besonnung neben etwas *trans*-Säure nur β-Truxin-, keine α-Truxillsäure. Letztere trat aber bei mehrmonatiger Sonnbelichtung der festen Säure in nicht unerheblicher Menge auf[10]). Nach einer neuerdings von Stobbe und Steinberger[11]) mitgeteilten Versuchsreihe lieferte gepulverte *cis*-Säure nach 14 Sonnbelichtungstagen keine, nach 17 Tagen 14,3, nach 28 20,1% α-Truxillsäure neben Ausgangsmaterial, *trans*-Säure und β-Truxinsäure, und auch die Besonnung der erstarrten Schmelze hatte ein ähnliches Ergebnis. Für die Erklärung

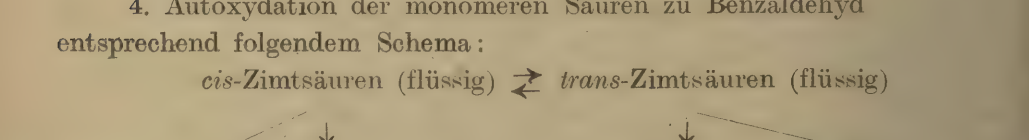
[1]) Bertram und Kürsten, J. pr. *51*, 322 (1895).
[2]) Ciamician und Silber, B. *46*, 1565 (1913).
[3]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4129 (1902).
[4]) Ciamician und Silber, B. *36*, 4266 (1903).
[5]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4129 (1902). — Vgl. Stoermer, B. *42*, 4865 (1909); C. *1910*, I, 352. [6]) H. Stobbe, B. *52*, 671 (1919).
[7]) Stoermer und Laage, B. *54*, 79 (1927).
[8]) de Jong, C. *1919*, III, 1000.
[9]) Stobbe und Steinberger, B. *55*, 2230 (1922).
[10]) Stoermer und Foerster, B. *52*, 1262 (1919). — Siehe auch de Jong, C. *1911*, II, 542 und Rec. *31*, 258 (1912), sowie Stobbe und Steinberger, B. *55*, 2225 (1922). [11]) l. c.

ist mit in Betracht zu ziehen, daß die Dimeren durch kurzwelliges Licht depolymerisiert, mithin *trans*- und *cis*-Zimtsäure regeneriert werden können.

Nach Stobbe[1]) bewirkt schwaches, ultraviolettarmes Licht bis hinab zu 350 μμ bei der *cis*-Säure vom Smp. 42° vornehmlich eine Polymerisation zu β-Truxinsäure. Wirkt dagegen starkes ultraviolettes Licht bis zu 290 μμ abwärts auf die teils geschmolzenen, teils festen *cis*-Zimtsäuren, so vollziehen sich mindestens vier Reaktionen:

1. Polymerisierung der *cis*-Säuren zu β-Truxinsäure,
2. Isomerisierung der *cis*-Säuren zu *trans*-Säure,
3. Polymerisierung der *trans*-Säuren zu α-Truxillsäure,
4. Autoxydation der monomeren Säuren zu Benzaldehyd

entsprechend folgendem Schema:

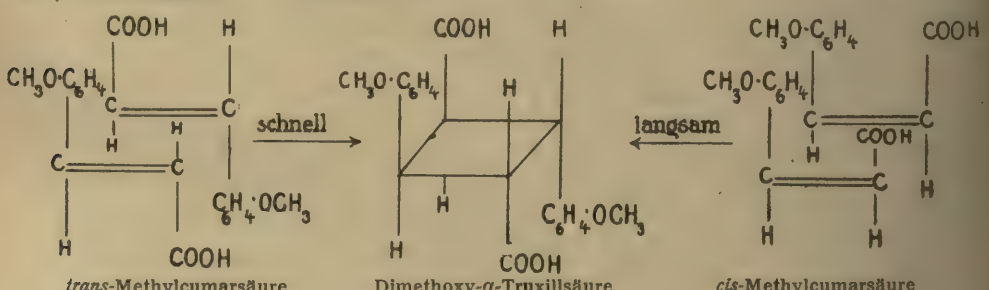


Ein Beispiel der Aufarbeitung größerer Mengen belichteter Zimtsäure findet sich bei Stoermer und Laage[2]).

Anders verhalten sich die stereoisomeren o-Oxy- und o-Alkoxyzimtsäuren.

Feste Cumarsäure wird durch U.-V.-Strahlen in Bis-cumarsäure, der die Konstitution einer Dioxy-α-truxillsäure zukommt, dimerisiert, und zwar durch Strahlen bis hinab zu λ 270 μμ in 150 Stunden zu 80%, durch Strahlen bis λ = 180 μμ zu 60% (während die Biscumarsäure unter den gleichen Verhältnissen zu 20 bzw. 40% depolymerisiert wird). Cumarinsäure verwandelt sich unter Wasserabspaltung leicht in Cumarin, wohingegen ihr Natriumsalz ganz wie das cumarsaure Salz bei der Belichtung biscumarsaures Natrium bildet[3]).

Beide Methylcumarsäuren, *trans*- wie *cis*-Säure, werden durch Licht zur gleichen Dimethoxy-α-truxillsäure der unten angegebenen Raumformel dimerisiert, die *cis*-Säure aber mit weit geringerer Geschwindigkeit, so daß es so aussieht, als werde sie erst in *trans*-Säure isomerisiert, diese dann wie die belichtete *trans*-Zimtsäure in entgegengesetzter Stellung der Molekeln — somit nicht analog dem Übergang belichteter *cis*-Zimtsäure in β-Truxinsäure — dimerisiert:



[1]) H. Stobbe, B. *52*, 668 (1919). [2]) Stoermer u. Laage, B. *54*, 80, 83—85 (1927).
[3]) H. Stobbe, Vortrag a. d. 87. Nat.-F.-Vers. in Leipzig 1922. — Siehe Ref.: Ch. Z. *121*, 915 (1922).

Auch andere Alkylcumarsäuren und die Acetylcumarsäure dimerisieren sich im Licht zu Abkömmlingen der α-Truxillsäure.

Osazone der Benzilreihe

Das Verhalten der sonst noch untersuchten Cinnamylidenverbindungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung[1]).

Leicht polymerisierbar, wenig photooxydabel:

I $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$
Cinnamylidenmalonsäure

III $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3)COOH$
α-Methyl-cinnamylidenessigsäure

V $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)CN$
Cinnamylidenbenzylcyanid

VI $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN)COOCH_3$
α-Cyan-cinnamylidenessigsäuremethylester[2])

Bisher nicht polymerisiert, photooxydabel:

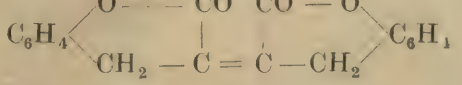
IIa, IIb $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$
Cinnamylidenessigsäuren (Na-salze, Methylester)

IV $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)COOH$
α-Phenylcinnamylidenessigsäure (Na-salz, Methylester)

Hiernach wird die Cinnamylidenessigsäure beider Formen durch Carboxyl oder Methyl in α-Stellung leicht polymerisierbar, wofür die Photooxydabilität zurücktritt. Ein Ersatz des Methyls in III durch Phenyl (Bildung von IV) setzt die Polymerisierbarkeit zugunsten der Photooxydabilität herab. Die photooxydabeln Verbindungen sind somit bei Abwesenheit von Sauerstoff im wesentlichen lichtstabil. Die am Schluß obiger Zusammenstellung aufgeführten drei Säuren werden in bezug auf ihre Photooxydabilität durch Esterifizierung lichtlabiler, durch Überführung in die Salze lichtstabiler.

Cumarin polymerisiert sich sowohl fest wie in Lösung von Alkohol, Paraldehyd oder Benzol zu dem dimeren Hydrodicumarin[3]), bedeutend reichlicher bei Gegenwart von Sauerstoff[4]).

Nach de Jong kommt dem Hydrodicumarin die Formel



zu[5]).

Safrol bleibt belichtet so gut wie unverändert, während Isosafrol sich teilweise zu Diisosafrol polymerisiert. Ähnlich bleibt Methyleugenol erhalten, Methylisoeugenol verfällt unter Harzbildung der Dimerisation[6]).

---

[1]) H. Stobbe, B. *45*, 3401 (1912).

[2]) Marie Reimer, Am. *45*, 417 (1911).

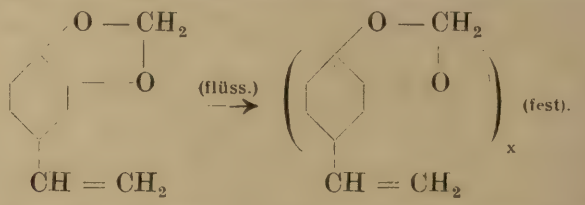
[3]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4130 (1902); *47*, 642; C. *1914*, II, 771.

[4]) Ciamician und Silber, B. *47*, 640 (1914); Rnd. [5], *23*, I, 113; C. *1914*, I, 1247. — Außer der Dimerisierung tritt Bildung von Salicylsäure und Salicylaldehyd, sowie einer Verbindung vom Smp. 163° ein: Ciamician und Silber, loc. cit.

[5]) de Jong, Koninkl. Ak. Wet. Wisk. en Natk. Afd. *26*, 906; C. *1922*, I, 745.

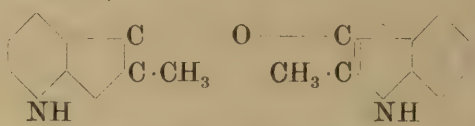
[6]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *18*, I, 216; C. *1909*, I, 1557.

Das aus Heliotropin und Alkylmagnesiumhaloid erhältliche m,p-Methylendioxystyrol (Aposafrol) verwandelt sich im Sonnenlicht bald aus einer farblosen Flüssigkeit in ein festes farbloses Glas unter Polymerisation[1]):



Nach Baudisch[2]) erleiden auch Indol und α-Methylindol bei der Belichtung durch Winterhöhensonne (2000 m) Photopolymerisation.

Aus dem letztgenannten entsteht zunächst eine rostbraune Verbindung, daraus durch partielle Photolyse und Oxydation der gelbe Bis-(α-methyl-β-indolyl-)äther der Formel



Bis-(α-methyl-β-indolyl-)äther

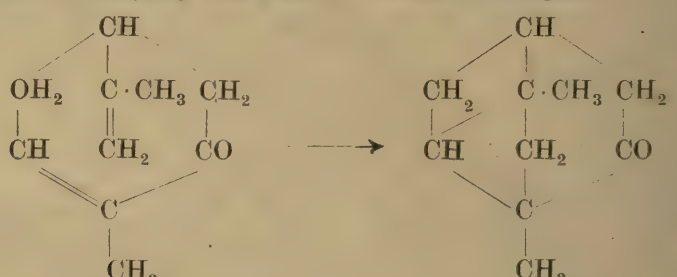
daneben Acetylanthranil- und Anthranil-säure in erheblicher Menge. (Indol verhält sich analog.) Dies ist von physiologischem Interesse, da in vielen Pflanzen, z. B. Robinia pseudoacacia L., Anthranilsäuremethylester neben Indol gefunden wird.

Phenyl-o-indon polymerisiert sich ebenfalls[3]).

Vielleicht ist auch die im Licht vor sich gehende Veränderung von p,p-Dithioacetanilid $CH_3CONH \cdot C_6H_4 \cdot S — S \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$ und von Benzyldisulfid[4]) $C_7H_7 \cdot S — S \cdot C_7H_7$ als Polymerisation aufzufassen.

f) Intramolekulare Aneinanderlagerung.

Der von Ciamician und Silber und von Sernagiotto[5]) beobachtete photochemische Übergang von Carvon in Carvoncampher

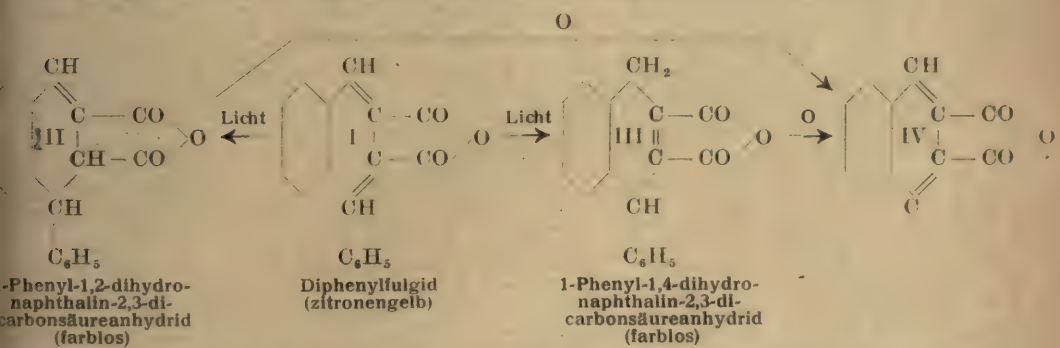


Carvon — Carvoncampher

[1]) Privatmitteilung des Verfassers. Vgl. Riedels Berichte *1911*, 16.
[2]) Baudisch und Hoschek, B. *49*, 2579 (1917); C. *1917*, I, 79.
[3]) Bakunin und Giordano, G. *46*, [II], 42 (1916).
[4]) O. Hinsberg, B. *41*, 626 (1908).
[5]) Ciamician und Silber, Rnd. [5], *17*, I, 581; B. *41*, 1931; C. *1908*, II. 27. — Sernagiotto, G. *48*, I, 52; C. *1918*, II, 1027.

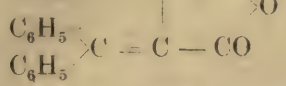
ist eine an Polymerisation erinnernde Isomerisation, die durch intramolekulare Aneinanderlagerung zweier ungesättigter Gruppen unter Aufhebung der beiden Doppelbindungen zustande kommt. Sie vollzieht sich bei Besonnung wässerig alkoholischer Lösungen von Carvon.

Kernsynthetische, unter Ringschluß, jedoch unter Verschwinden nur einer Doppelbindung verlaufende Isomerisations-Vorgänge sind weiter die von Stobbe in beträchtlicher Zahl beobachteten lichtchemischen Übergänge der Fulgide in Dihydronaphthalinabkömmlinge. Von den drei bei der Belichtung von Stobbe unterschiedenen Fulgidreaktionen, 1. Stereoisomerisierung des Fulgides zum Allofulgid, 2. Bildung eines Strukturisomeren der Allofulgids und 3. Oxydation des Strukturisomeren zu einem isomeren Anhydrid ist die letztgenannte nicht unbedingt an Licht gebunden, vielmehr eine normale Oxydation durch Luftsauerstoff. Die zweite stellt sich dagegen als ausgesprochene Lichtreaktion dar, die auch bei Luft- bzw. Sauerstoffabschluß verläuft und z. B. beim zitronengelben Diphenylfulgid I zu zwei farblosen Isomeren, dem 1-Phenyl-1,2- und dem 1-Phenyl-1,4-dihydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid führt[1]):



Einwirkung von Sauerstoff verwandelt II und III sodann in das stabile 1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (IV).

Das Tetraphenylfulgid



existiert in vier verschiedenen strukturidentischen Formen, deren Isomerie bis jetzt nicht befriedigend zu deuten ist; Fulgid Aα, blutrot, triklin, Schmelzpunkt 219°; Fulgid Aβ, gelb, monoklin, Schmelzpunkt 219°; Iso-Fulgid B, ziegelrot, Schmelzpunkt 187,5°, und Allo-Fulgid C, granatrot, rhombisch, Schmelzpunkt 274°. In Aα und Aβ liegen wahrscheinlich zwei Formen eines dimorphen Fulgides vor. Alle vier Isomere liefern bei der Belichtung, ohne vorherige Stereoisomerisierung, dieselben beiden Anhydride das farblose 1,1,4-Triphenyl-1,2-dihydro- und das gelbe 1,1,4-Triphenyl-1,4-dihydro-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, allerdings mit sehr verschiedener Geschwindigkeit und in sehr abweichendem Mengenverhältnis.

[1]) Privatmitteilung von H. Stobbe. Ausführliche Mitteilung folgt. — Siehe auch H. Stobbe, Z. El. *1908*, Nr. 33. 482.

Ein Oxydationsvorgang wie beim Diphenylfulgid bleibt aus, da die Konstitution der Endprodukte einen Übergang in wahre Naphthalinderivate ausschließt. Mono-, Di- und Tri-aryl-fulgid verhalten sich im allgemeinen wie das Diphenylderivat.

g) Photodepolymerisationen.

Im allgemeinen treten solche Vorgänge zurück, sind aber immerhin in einer Reihe von Fällen sicher beobachtet worden und manchmal die Ursache des verwickelten Charakters bestimmter Lichtreaktionen, so bei der Zimtsäure, deren im Licht entstandene Dimere durch Rückwärtsspaltung die Möglichkeit neuer von der ersten verschiedener Aneinanderlagerungen erhalten (siehe S. 1018). So depolymerisiert sich die α-Truxillsäure beispielsweise zum Teil wieder unter dem Einflusse der Bestrahlung[1]). Auch bei Polyterpenen ist eine Spaltung in die einfachen Terpene beobachtet worden. Benzolisches Metastyrol, im Uviolröhrchen besonnt, geht teilweise in Styrol über, wie außer am Sinken der Brechungsexponenten und dem Dünnflüssigerwerden der Lösung an der Entfärbung von Permanganatlösung zu erkennen ist[2]). (Distilben in Benzol, Alkohol, Äther, Pyridin usw. wird jedoch durch Besonnung nicht depolymerisiert.[3])) Vielleicht ist auch bei der Polymerisation des Phenylacetaldehyds mit einer lichtempfindlichen Gegenreaktion (Depolymerisation) zu rechnen[4]). Dagegen verläuft die Depolymerisation des Dianthracens zu Anthracen ausschließlich im Dunkeln[5]).

IV. Phototropie.

Phototropie nennt Marckwald[6]) den zuerst von ter Meer[7]) beim Dinitroäthankalium dann von ihm und von H. Biltz[8]) bei der Belichtung des Chinochinolinhydrochlorids und β-Tetrachlorketonaphtalins bzw. der Osazone der Benzilreihe beobachteten, im Dunkeln zurückgehenden Farbwechsel[9]). Er ist nach ihm in den von ihm untersuchten Fällen ein rein physikalischer Vorgang, bedingt durch gewisse, in dem phototropen Krystall durch das Licht erregte Schwingungen, die nach einer Richtung hin nicht mehr allen Lichtstrahlen den Durchgang gestatten, bei Absperrung der erregenden Strahlen allmählich erlahmen und schließlich den Krystall wieder farblos werden lassen. Hiernach ist die Phototropie eng an die Krystallform und den Pleochroismus geknüpft. In Übereinstimmung damit fand Marckwald beim β-Tetrachlorketonaphtalin auch eine labile, nicht phototrope

---

[1]) Stoermer und Foerster, B. *52*, 1263 (1919).

[2]) H. Stobbe, B. *47*, 2702 (1914). [3]) H. Stobbe, loc. cit.

[4]) H. Stobbe, J. pr. N. F. *90*, 296 (1914). [5]) Luther u. Weigert, Z. ph. C. *53*, 385 (1905).

[6]) W. Marckwald, Z. ph. Ch. *30*, 143 (1899); C. *1899*, II, 953.

[7]) E. ter Meer, A. *181*, 7 (1876). — Die sichere Erkenntnis Marckwalds und Biltzs, es mit einem ausschließlich durch Licht bewirkten Vorgang zu tun zu haben, hat ter Meer gefehlt. Der Befund ter Meers wurde von G. Chancel und von A. Hantzsch, B. *40*, 1541 (1907), bestätigt.

[8]) H. Biltz, A. *305*, 170 (1899); Z. ph. Ch. *30*, 527 (1899); H. Biltz und Wiennands, A. *308*, 1 (1899).

[9]) Von dem botanischen Begriff der Phototropie, d. i. der Lichtwendigkeit von Pflanzenteilen unterscheidet man ihn als „chemische Phototropie".

Form, die sich leicht in die stabile phototrope Form umlagern läßt. Überdies erscheint ein „erregter" Krystall der letzteren in zwei Richtungen farblos und nur in der dritten rotviolett[1]).

Stobbe[2]) und mit ihm Padoa[3]) sowie Senier[4]) und ihre Mitarbeiter nehmen an, jede phototrope Verbindung existiere in zwei verschiedenen chemischen Formen, A und B, die sich in einem zunächst von der Lichtstärke, dann aber auch von anderen Faktoren wie Temperatur, Gashülle, Feuchtigkeit abhängigen Gleichgewicht befänden. Im Dunkelgleichgewicht wird praktisch nur A vorhanden sein. Mit der Intensität der Bestrahlung wächst der Anteil an B, um im Dunkeln wieder abzunehmen. Jeder erregte Krystall stellt hiernach eine feste Lösung von B in A vor. Die Reaktion A → B wird als „Erregung", die Gegenreaktion B → A als „Aufhellung" bezeichnet. Erstere ist eine „arbeitsspeichernde" Photoreaktion im Sinne von Helmholtz, Warburg und Weigert[5]), letztere eine „arbeitleistende". Ob die hierbei abgegebene Energie in Form von Lumineszenz oder sonstwie entbunden wird, steht dahin. Jeder phototrope Stoff ist jedoch nach Stobbe ein Akkumulator für Lichtenergie und die Phototropie analog der Photographie in chemischen — freilich reversiblen — Vorgängen begründet.

Im Hinblick auf die letztgenannte Auffassung rechtfertigt sich eine Besprechung der Phototropie vor dem Abschluß des vorliegenden Abschnittes. Sie ist ein Seitenstück der Thermochromie — und, wie wir unten sehen werden, von dieser abhängig —, d. h. der Erscheinung, daß ein Stoff beim Erwärmen seine Farbe ändert, um beim Erkalten den ursprünglichen Farbton wieder anzunehmen.

An phototropen Stoffen sind in den beiden letzten Jahrzehnten außer den beiden von Marckwald untersuchten 66 Hydrazone und Osazone[6]), 15 Anile bzw. Arylidenamine[7]), 19 Fulgide[8]), 24 Fulgidderivate[8]), 5 Diacyl-

[1]) Vgl. F. Weigert, Z. El. *24*, 222 (1918).

[2]) H. Stobbe, A. *359*, 1 (1908). [3]) Padoa, Rnd. [5], *18*, II, 694.

[4]) A. Senier und Shepheard, Soc. *95*, 218, 441, 1943 (1909); C. *1909*, I, 1654. *1910*, I, 349; Soc. *101*, 1950 (1912); Senier und Clarke, Soc. *95*, 1944 (1909); *99*, 2081 (1911); Soc. (Trans.) *101*, 195 (1912); Senier, Shepheard und Clarke, Soc. *101*, 1950; C. *1913*, I, 402.

[5]) F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts (Stuttgart 1911), S. 6, 11, 32.

[6]) H. Biltz, Z. ph. C. *30*, 527 (1899); A. *305*, 170 (1899); H. Biltz und Wienands, A. *308*, 1 (1899); siehe auch Pabst, Inaug.-Diss. (Leipzig 1902). Dort ist auf S. 15 auch die Phototropie des Dibenzylaminobenzils beschrieben. — Eders Jahrb. d. Photogr. 1900, 159 u. 1902; H. Stobbe, A. *359*, 45 (1908); Padoa, Rnd. [5], *18*, II, 694 (1909); Padoa und Graziani, Rnd. *18*, II, 269, 559 (1909), *19*, I, 489, II, 190 (1910); Padoa und Santi, Rnd. *19*, II, 302 (1910), *20*, I, 675, II, 196, 228 (1911); *21*, II, 192 (1912); Padoa und Bovini, Rnd. *20*, II, 712 (1911); Padoa und Tabellini, Rnd. *21*, II, 188 (1912); Graziani und Bovini, Rnd. *22*, I, 793 (1913); C. *1913*, II, 953; Rnd. [5], *22*, II, 32; C. *1913*, II, 1043; Padoa und Minganti, Rnd. [5], *22*, II, 500; C. *1914*, I, 604; Padoa und Foresti, Rnd. [5], *23*, I, 95; C. *1914*, I, 1054 (Verbr.-Wärmen phototroper Substanzen); Padoa und Zazzaroni, C. *1916*, II, 714. — Vgl. auch F. D. Chattaway, Soc. *89*, 102 (1906).

[7]) Senier und Shepheard, Soc. *95*, 441, 1943 (1909); Senier und R. Clarke, Soc. *99*, 2081 (1911).

[8]) „Fulgide" nennt Stobbe die Anhydride der Butadiën-β-γ-dikarbonsäuren $CH_2 = C(R) - COOH$, die als „Fulgensäuren" von ihm bezeichnet werden. Auch Salze $CH_2 = C(R) - COOH$

diaminostilbendisulfosäuren nebst Salzen[1]) und einige andere Körper bekannt geworden, darunter als von rein aliphatischer Natur das gelbe, im Licht scharlachrotwerdende Dinitroäthankalium[2]). Auch bei Platinocyanüren hat v. Kowalski[3]) ähnliche Erscheinungen beobachtet. Mourelo[4]) bei Calcium- und Strontiumsulfid, Phipson[5]) sowie Cawley[6]) bei der bekannten weißen Malerfarbe $SO_4Ba + ZnS$, die im Ultraviolett dunkel, im Dunkeln wieder hell wird. Hierunter nehmen die genannten Stilbenderivate eine Sonderstellung ein, indem ihre phototropen Zustandsänderungen von denjenigen der übrigen Verbindungen grundsätzliche Verschiedenheit zeigen[7]). Während z. B. im allgemeinen die phototropen Substanzen unter Wasserstoff- und unter Kohlendioxyd-atmosphäre stärker erregbar sind als unter Luft und unter Sauerstoff und ihre Phototropie durch Feuchtigkeit gehemmt wird, werden Stilbenderivate im Vakuum und unter Wasserstoff nicht, unter Kohlendioxyd wenig, unter Luft stark und unter Sauerstoff sehr kräftig erregt, durch Feuchtigkeit nicht gehemmt, sondern begünstigt. Offenbar handelt es sich hier um einen Oxydationsvorgang und um ausgesprochene chemische Verschiedenheit beider Formen.

Auch das Tetraphenyldihydrotriazin ist phototrop (von weiß nach rosenrot)[8]).

Nach Untersuchungen Stobbes[9]) bleibt die Phototropie der Fulgide und Anile auch erhalten in ihren Ausfärbungen auf Wolle, Baumwolle, Seide und Papier, ferner auch in ihren amorphen Mischungen mit Kolloiden (Kollodium, Harzen) und schließlich auch in ihren unterkühlten Schmelzen. Diese auch an sich bedeutungsvollen Tatsachen sprechen für die von Stobbe vertretene Auffassung der Phototropie als eines chemischen Vorgangs.

Charakteristische Unterschiede finden sich bei phototropen aromatischen Arylhydrazonen, so zwischen Benzal-phenylhydrazon einer- und Benzal-o- und -p-tolylhydrazon anderseits. Alle drei Hydrazone werden bei Belichtung rot, das erstgenannte ohne seinen Schmelzpunkt zu ändern, die beiden andern dagegen unter beträchtlicher Schmelzpunkts-Depression[10]). [Da nach Ciusa[11]) Benzalphenylhydrazon Benzoylphenylhydrazin, Nitrosobenzol usw. liefert

---

und Ester von Fulgensäuren sind phototrop. — H. Stobbe, A. *349*, 333 und besonders A. *359*, 1 (1908); ferner H. Stobbe, Ch. Z. *1907*, Nr. 78; Z. El. *1908*, 474; siehe auch Handwörterbuch d. Naturw. (Gust. Fischer, Jena, 1912), Band 7, S. 816. — Vgl. auch H. Stobbe, B. *37*, 2232 u. 2236 (1904), B. *38*, 3673 (1905). — Von den Fulgiden phototropieren die mono-arylierten schwach, di-arylierte stärker, tri-arylierte stark und tetra-arylierte sehr schwach.

[1]) H. Stobbe und H. Mallison, B. *46*, 1226 (1913).

[2]) E. ter Meer, A. *181*, 7 (1876); siehe auch G. Chancel, C. r. *96*, 1469 (1883) und A. Hantzsch, B. *40*, 1541 (1907).

[3]) v. Kowalski, siehe Z. El. *1908*, 474, Fußnote von H. Stobbe. — So färbt sich das Strontiumplatincyanür unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen grün, während es durch sichtbares Licht schnell wieder entfärbt wird; loc. cit., S. 483.

[4]) J. R. Mourélo, C. r. *158*, 122 (1914); *160*, 174 (1915); Ch. Z. *33*, 780 (1909).

[5]) T. L. Phipson, C. r. *93*, 387; Ch. N. *43*, 283; *44*, 51, 73; B. *14*, R. 1116 (1881).

[6]) J. Cawley, Ch. N. *63*, 88 (1891).

[7]) H. Stobbe und H. Mallison, B. *46*, 1226 (1913).

[8]) R. v. Walther, J. pr. *67*, 446 (1905).

[9]) Siehe H. Stobbe, Ch. Z. *1920*, Nr. 54.

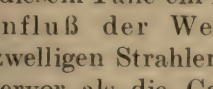
[10]) Ch. Reutt und B. Pawlewski, Anz. Ak. Wiss. Krakau, *1903*, 502; C. *1903*, II, 1432.

[11]) R. Ciusa, R. A. L. [5], *17*, I, 369; C. *1908*, I, 1836.

(im Sonnenlicht), so ist auch hier mit einer Konstanz des Schmelzpunkts auf die Dauer einer längeren Belichtung nicht zu rechnen.]

Hier mögen auch Beobachtungen von Schlenk und Herzenstein[1]) an Triarylmethanderivaten erwähnt werden. Einzelne Systeme färbten sich im Licht, um im Dunkeln wieder farblos zu werden. Hierbei stellen sich photochemische Gleichgewichte ein. Die Hand in Hand mit der Färbung und Entfärbung gehende Bildung von Triarylmethyl bzw. Hexaaryläthan wirft in diesem Falle ein interessantes Licht auf die Ursache der Phototropie.

Einfluß der Wellenlänge des Lichts auf die Phototropie. Die kurzwelligen Strahlen rufen nach Stobbe für sich allein stärkere Phototropie hervor als die Gesamtheit aller Strahlen des kombinierten, weißen Lichts, ein augenfälliges Seitenstück der eingangs dieses Abschnitts erwähnten Möglichkeit, daß Strahlen verschiedener Wellenlänge sich photochemisch entgegenarbeiten können. Ein von Stobbe mit dem Triphenylderivat des



Fulgids angestellter Versuch ist hierfür kennzeichnend.

Phototropie des Triphenylfulgids[2]). Das für die Dunkelheit farbenkonstante orangegelbe Krystallpulver des Triphenylfulgids, Modifikation A, wird zwischen zwei Glasplatten gepreßt, zur Hälfte schwarz verhüllt und zur Hälfte einige Minuten von der Sonne oder von elektrischem Bogenlicht bestrahlt. Dann nimmt der belichtete Teil eine hellbraune Farbe an (Übergang der Modifikation A in Modifikation B). Ersetzt man dagegen das weiße Licht durch die blauen und violetten Strahlen und läßt diese ebenso lange einwirken wie vorher das weiße Licht, so färbt sich sowohl die ursprüngliche orangegelbe Form A als auch die bereits hellbraun „erregte" Form B tief schwarzbraun. Bestrahlt man sowohl das hellbraun wie das schwarzbraun erregte Fulgid B nur mit langwelligen roten und gelben Strahlen, so werden beide wieder vollkommen orangegelb. Das Fulgid A ist also blau- und violettempfindlich, das Fulgid B rot- und gelbempfindlich.

Auch bei den anderen phototropen Substanzen sind besonders die kurzwelligen Strahlen wirksam, so bei den Diacetyl-p_2-diaminostilben-o_2-disulfosäuren und ihren Salzen, über deren Phototropie folgende Tabelle Aufschluß gibt:

Diacetyl-p_2-diaminostilben-o_2-disulfosäure und ihre Salze	Die für die Dunkelheit konstante Farbe	Die Farbe nach der Erregung
Säure	hellgelb	rosa
Natriumsalz	„	dunkelrot
Kaliumsalz	„	purpurrot
Baryumsalz	„	„
Strontiumsalz	weiß	hellrot
Calciumsalz	„	„
Magnesiumsalz	„	rosa
Bleisalz	„	purpurrot

Hier wirken besonders die Strahlen des Bereiches λ 490—271 $\mu\mu$. Läßt man diese gesondert auf die A-Formen der Säure oder ihrer Salze wirken, so sind die Erregungen stärker als wenn die Gesamtheit aller sichtbaren plus den oberhalb 271 $\mu\mu$ liegenden ultravioletten Strahlen zur Entfaltung kommt.

[1]) W. Schlenk und A. Herzenstein, B. *43*, 3541 (1910).
[2]) H. Stobbe, A. *359*, 5 (1908). — Siehe auch Stobbe, Z. El. *1908*, 474.

Man kann dies sehr leicht zeigen, wenn die für Dunkelheit farbkonstanten Formen teils unter einem farblosen Uviolglase, teils unter einem Blau-Uviolglase (durchlässig von 490—271 μμ) von Schott u. Gen. bestrahlt werden. Die Dunkelung ist im letzten Falle weit stärker.

Die phototrope Erregung eines Stoffes erfolgt also nur in einem bestimmten Spektralbezirk, der „Erregungszone", ist aber in dieser nicht gleichmäßig, sondern nach beiden Enden zu abgeschwächt. Beispielsweise ist A in Abb. 41 das Feld der Erregungszone des für die Dunkelheit farbkonstanten orangeroten Triphenylfulgides. Je höher das Feld, desto größer die Erregung. Ebenso wie die Erregung wird aber auch die Aufhellung durch ein bestimmtes Strahlengebiet die „Aufhellungszone" (B in Abb. 41) besonders stark beeinflußt. Je tiefer das Feld, um so größer die Aufhellung. Die Aufhellungszonen rücken im allgemeinen um so weiter nach dem langwelligen Strahlenbezirk vor, je mehr die Erregungszonen aus dem Ultraviolett in den Bereich der sichtbaren Strahlen hineinragen. Die Erregung jedes weißen phototropen Stoffs kann im allgemeinen als Reagenz auf ultraviolettes Licht verwendet werden.

Einfluß der Temperatur. Sowohl „Erregung" wie „Aufhellung" werden durch Temperatursteigerung beschleunigt, erstere aber — als Licht-

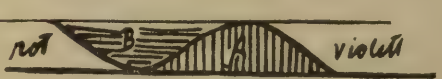


Abb. 41.

reaktion mit kleinem Temperaturkoeffizienten — weniger als letztere, woraus sich ergibt, daß mit steigender Temperatur die Erregbarkeit abnehmen muß, weil ihr die Gegenreaktion immer erfolgreicher entgegenarbeitet, so daß schließlich ein für die einzelnen Stoffe natürlich verschiedener Punkt kommen muß, wo beide Reaktionen sich die Wage halten. Umgekehrt muß bei sinkender Temperatur die Erregbarkeit im Verhältnis zur Aufhellung zunehmen, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit sich verlangsamt. Da die Farbe eines Stoffes bei sinkender Temperatur im allgemeinen heller wird und die Lichtabsorption sich immer mehr nach dem Ultraviolett verschiebt (thermochrome Zustandsänderung), so werden die kurzwelligen Strahlen bei tiefen Temperaturen mehr beteiligt sein als bei hohen. Die Phototropie ist somit abhängig von der Thermochromie.

Chemische Wirkung der Phototropie. Während nach Lenard[1]), Goldstein[2]), Warburg[3]), Warburg und Regener[4]), Franz Fischer und Braehmer[5]), Berthelot und Gaudechon[6]), Johnson und McIntosh[7]), Chapman, Chadwick und Ramsbottom[8]) Sauerstoff unter den üblichen Bedingungen nur durch Lichtstrahlen kurzer Wellenlänge von

[1]) Ph. Lenard, A. Phys. *1*, 486 (1900).
[2]) E. Goldstein, B. *36*, 3042 (1903).
[3]) E. Warburg, A. Phys. *13*, 475, (1904).
[4]) E. Warburg und Regener, S. Pr. *1904*, 1228.
[5]) Franz Fischer und Braehmer, B. *38*, 2633 (1905).
[6]) Berthelot und Gaudechon, C. r. *150*, 1159 (1910).
[7]) Johnson und McIntosh, C. *1910*, I, 325.
[8]) Chapman, Chadwick und Ramsbottom, Soc. *91*, 942 (1907).

ca. 220 $\mu\mu$ abwärts aktiviert wird[1]), gelingt in Gegenwart phototroper Stilbenderivate die Ozonisierung der Luft schon durch die, die gläsernen Gefäßwände passierenden langwelligen Strahlen von ca. 350 $\mu\mu$ an aufwärts[2]). Die durch die phototrope „Erregung" des Stoffs A zu B in B aufgespeicherte Energie wird mithin zur Auslösung einer chemischen Reaktion ausgenutzt. Ob die Umwandlung des Sauerstoffs nur eine photokatalytische Beschleunigung durch die phototrope Zustandsänderung erfährt oder ob der Sauerstoff bei der Reaktion A $\rightarrow$ B absorbiert und bei der Gegenreaktion B $\rightarrow$ A in Form von Ozon wieder ausgeschieden wird, ist noch unaufgeklärt. Jedenfalls aber haben hiernach die phototropen Stoffe vom Typ der Stilbenderivate als unter dem Einfluß der Bestrahlung wirksam werdende Katalysatoren chemischer und im besonderen lichtchemischer Reaktionen zu gelten, wobei wir uns erinnern, daß Ozon seinerseits als ein im Licht wirksamer spezifischer Seitenkettenbromüberträger erkannt worden ist[3]).

Über den Nachweis der phototropischen Sauerstoffaktivierung siehe Stobbe und Mallison[4]).

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß die lichtelektrische Wirkung des nichtgefärbten Strontiumplatincyanürs viel schwächer ist, als die des durch Phototropie gefärbten[5]).

Besonders eingehend ist in letzter Zeit die Phototropie des β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalins durch Weigert[6]) untersucht worden. Die lehrreiche Arbeit muß im Original nachgelesen werden.

V. Photochromie.

Während die Phototropie den ihr wohl am nächsten stehenden Photomerisationen angereiht wurde, kann die Photochromie, d. h. die durch Licht bewirkte bleibende Farbänderung eines Stoffes, soweit es sich nicht um physikalische, sondern um rein chemische Vorgänge handelt, ebensowohl das Ergebnis photosynthetischer wie photolytischer Umwandlungen oder von Photomerisationsvorgängen sein und je nach ihrer Art demgemäß im einen oder anderen der drei Kapitel behandelt werden. Zur Photochromie gehört im gewissen Sinne auch die Photographie, eine ihrer Grundlage nach ausgesprochen photolytische Erscheinung. Es schien jedoch angebracht, der äußeren Ähnlichkeit der hier auftretenden Erscheinungen wie ihrer hinsichtlich der praktischen Bedeutung bestehenden Zusammengehörigkeit durch einen besonderen Abschnitt wenigstens der Form nach Rechnung zu tragen. Inhaltlich kann eine Darstellung chemischer Methodik die Photochromie nicht so eingehend behandeln wie es etwa ihrer überragenden Bedeutung für die Wiedergabe von Bild und Schrift, für die Erkennung und Festhaltung von Vorgängen oder stofflichen Zuständen entspräche.

Scharf zu unterscheiden von photochromatischen sind Lumineszenz-Erscheinungen, die nur während der Dauer der Ultraviolettbestrahlung ge-

[1]) Die Ozonbildung erfolgt, wie nachgewiesen, durch Wellenlängen bei 187 $\mu\mu$.
[2]) H. Stobbe und H. Mallison, B. *46*, 1233 (1913).
[3]) Bruner und Lahocinski, C. *1911*, I, 723.
[4]) H. Stobbe und H. Mallison, B. *46*, 1232 u. 1233 (1913).
[5]) H. v. Kowalski, Z. El. *1908*, 483.
[6]) F. Weigert, Z. El. *1915*, 222—237.

wisser Stoffe eintreten. Reines Anthracen z. B. leuchtet während solcher Bestrahlung blau, unreines grün[1]).

Einem Fall von Photochromie begegnen wir schon beim Purpur der Alten, der, von P. Friedländer als 6,6'-Dibromindigotin erkannt, durch Belichtung einer in den Drüsen der Purpurschnecke (murex brandaris) enthaltenen farblosen Vorstufe entsteht[2]), die im Dunkeln unverändert bleibt.

Als Modifikationsänderung haben wir wohl den Übergang des roten Quecksilbersulfids (Zinnobers) in schwarzes aufzufassen, der durch Feuchtigkeit, Quecksilber und Alkali stark beschleunigt wird[3]). Auch die Farbe von Arsen- und Antimon-sulfid ist durchaus nicht lichtbeständig. Calciumsulfid färbt sich bei Belichtung violett[4]), Jodquecksilber gelb.

Kurzwellige Bestrahlung weißen Glases mit Quarz-Quecksilberlicht erzeugt homogene, ganz durchgehende aus der Zusammensetzung des Glases vorausbestimmbare Färbungen bis zu Effekten, die auf chemischem Wege bis jetzt nicht zu erreichen sind, z. B. künstliche Purpurfärbung von Mangangläsern. Hierbei wird nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Innere gefärbt und man kann am gleichen Glase durch Variierung der Voltzahl verschiedene Farbtöne erzielen. So läßt sich z. B. bei Doppelkonkavgläsern erreichen, daß auch der schmale Steg homogen gefärbt erscheint, was sonst nicht erzielbar ist[5]). Daß manganhaltiges Glas durch natürliches wie künstliches Licht violett gefärbt werden kann, wurde schon erwähnt (S. 928).

Der Einfluß des ultravioletten Lichts auf die Färbung von Mineralien ist sehr gering oder gleich Null[6]), während Radium- und Röntgenstrahlen z. B. blauen Saphir goldgelb, farblosen gelb, gelbe Topase orange, violette orangegelb, Hyazinth braunviolett färben und Amethyst sowie künstlichen Rubin unverändert lassen[7]).

Scharf ausgeprägt finden wir Photochromie bei organischen Farbstoffen bzw. den zugehörigen Leuko-Verbindungen oder auch bei ihnen nahestehenden Derivaten. Dahin gehört die lichtchemische Erzeugung von Indigo aus Indikan[8]), aus Methylanthranilsäure in Aceton, aus Phenylmilchsäureketon usw., während die Färbung der Leukoverbindungen nur auf einer — durch Licht freilich meist beschleunigten —, aber auch ohne Bestrahlung durch den Sauerstoff der Luft erfolgenden Oxydation beruht. Die Bläuung des p-Phenylendiaminmononitrats durch Ultraviolettstrahlen zu

---

[1]) O. Wolff, Ch. Z. *36*, 1039; C. *1912*, II, 1396. — Dieser Autor gründet darauf seine „Lumineszenz-Analyse" zur Erkennung des Reinheitsgrades bestimmter Stoffe. Siehe z. B.: Prüfung von CO_3K_2 auf K_2S mit ultraviolettem Licht. O. Wolff, Ch. Z. *36*, 197; C. *1912*, I, 1054. — Siehe Arbeiten von H. Lehmann, Goldstein, Stübel, Chr. Winther, z. B. Z. w. P. *21*, 45, C. *1922*, I, 114. — Wertvolle Untersuchungen über Phosphoreszenz hat in neuester Zeit E. Tiede veröffentlicht: B. *49*, 1745; C. *1916*, II, 637; B. *53*, 2214; C. *1921*, I, 203; B. *55*, 69; C. *1922*, I, 314. — Siehe auch Tiede, Wulff und Ragoß. Phys. Z. *22*, 563; C. *1922*, I, 527, und Loeb und Schmiedeskamp, C. *1922*, I, 847 (Zerstörung phosphor. Zn-Sulfide d. ultrav. Licht).

[2]) P. Friedlaender, M. *28*, 991 (1908); B. *42*, 765 (1909).

[3]) Alsberg, C. *1871*, 338. — Völlig trockener Zinnober ändert sich nicht. Siehe Heumann, B. *7*, 750 (1874).

[4]) J. R. Mourelo, Arch. sc. phys. et nat. Genève [4], *25*, 15; C. *1908*, I, 1522.

[5]) H. Rosenthal, J. of J. *9*, 734; C. *1918*, I, 1089.

[6]) C. Doelter, M. *30*, 179; C. *1909*, 1497.

[7]) Doelter, M. *29*, 1145; C. *1909*, I, 396.

[8]) C. Neuberg und Schwenk, Bi. Z. *71*, 219 (1915).

einem vermutlich chinoiden Farbstoff ist schon im ersten Teil (S. 926) erwähnt[1]).

Baudisch konnte auf tierische Faser (Wolle oder Seide) aufgebrachte Stoffe durch Belichtung zu Farben außerordentlicher Echtheit und Leuchtkraft entwickeln, so aus α-Nitrosonaphtylhydroxylaminammonium kirsch- bis dunkel-rote, aus α-Nitrosophenylhydroxylaminammonium intensiv gelbe Färbung erzielen[2]).

Die Leukobase des Fluoresceins geht am Licht in wenigen Minuten in Farbstoff über, während die des Rosanilins sich wenig verändert[3]).

Hier ist auch die bereits im Abschnitt „Photomerisationen" (S. 1020) besprochene lichtchemische Umwandlung von Azoxy- in Oxyazo-Verbindungen im Hinblick darauf zu erwähnen, daß sich unter den Oxyazoverbindungen viele Farbstoffe befinden. Auch sonst finden sich im früher Gesagten noch manche Beispiele von Photochromie, die unter anderen Gesichtspunkten zu behandeln waren.

o-Trithio-ameisensäure-α-naphthylester färbt sich im Sonnen- oder Tageslicht grün[4]), die β-Form des p-Nitrophenols rot (Barker, nach Angabe in Plotnikows Lehrbuch, S. 481 u. 560).

Als Gegensatz gehört zur Photochromie die Ausbleichung der Farbstoffe, die von sehr großer Bedeutung für die Farbstoffindustrie ist und ihr den Ansporn zur Darstellung immer lichtechterer Farbstoffe gegeben hat. Nach Gebhard[5]), der sich mit der Frage der Farbstoffausbleichung eingehend beschäftigt hat, haben wir es hier mit ausschließlich oxydativen Vorgängen zu tun, die durch Licht, aber auch durch Sensibilisatoren und Katalysatoren eine Beschleunigung, durch andere Stoffe eine wesentliche Verlangsamung erfahren können. Sie sind im Abschnitt „Photoxydationen" besprochen.

Beispiele von Farbänderung d rch Photomerisation sind in dem betreffenden Kapitel beschrieben (siehe S. 1026). So dimerisieren sich z. B. nach Stobbe[6]) das Cinnamylidenacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CHCOC_6H_5$, die dunkelgelbe Cinnamylidenmalonsäure[7]), $C_6H_5CH:CHCH:C(COOH)_2$, das dunkelgelbe Cinnamalbenzylcyanid[8]), $C_6H_5CH:CH \cdot CH:C(CN)C_6H_5$, nach Ruhemann[9]) das Cinnamylidenacetylaceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(COCH_3)_2$ im Licht alle unter Verlust ihrer gelben Farbe. Änderung der Farbe kann somit unter Umständen auch ohne Photoxydation eintreten.

Die Photographie stellt ein besonderes Kapitel vor und ist als Erkennungs- und Nachweis-Verfahren auch für die Methodik des Laboratoriums von ungemeiner Wichtigkeit. Als spezifische Methode der organischen Chemie

---

[1]) C. Schall, Phot. Wochenbl. *33*, 321; C. *1907*. II, 1442.
[2]) O. Baudisch, Ch. Z. *35*, 1141; C. *1911*, II, 1662.
[3]) Gros, Z. ph. C. *37*, 157 (1901).
[4]) J. Houben und Schultze, B. *44*, 3235 (1911).
[5]) K. Gebhard, Z. F. Farb.-Ind. *7*, 299; C. *1908*, II, 1390, 1600; Z. ang. *22*, 133, 1890, 2484; C. *1909*, I, 1277, *1910*, I, 1303; Z. ang. *23*, 820; C. *1910*, II, 342.
[6]) Stobbe und Rücker, B. *44*, 869 (1911).
[7]) Kohler, Am. Soc. *28*, 233 (1902). — Stobbe, B. *44*, 260 (1911).
[8]) Stobbe und Barbaschinow, B. *45*, 3396 (1912).
[9]) S. Ruhemann, Soc. *85*, 1458 (1904); C. *1905*, I, 171.

kann sie jedoch nicht betrachtet und bei dem Umfang ihres Gebiets hier auch nicht eingehend besprochen werden. Es soll nur erwähnt werden, daß wir außer dem direkten photographischen und dem photolithographischen Druckverfahren neuerdings im sog. Manul-Druckverfahren ein recht brauchbares und aussichtsreiches Vervielfältigungsverfahren zur Verfügung haben. Mit einer Chromgelatineschicht überzogene Glasplatten werden mit der Schicht auf das zu kopierende Blatt gelegt und dieses durch die Schicht hindurch belichtet. Da die dunklen Stellen weniger Licht reflektieren als die hellen, kommt eine verschieden starke Lichtgerbung der Chromatschicht zustande. Die Unterschiede können mit geeigneten Farbstofflösungen entwickelt und das so gewonnene Negativ zur Herstellung von Druckplatten benutzt werden[1]).

VI. Photoosmose.

Die wesentlich physikalische Erscheinung der Stoffwanderung, die durch Belichtung eines Systems veranlaßt werden kann, soll nur kurz gestreift werden.

Alefeld[2]) beobachtete, daß eine auf Glas dünn aufgestrichene Harz-(Kolophonium-)Lösung, bei 100° etwa 15 Minuten getrocknet, sodann unter einem Negativ in direktem Sonnenlicht ½ Stunde belichtet, beim darauffolgenden stärkeren Erwärmen die positive Kopie des Negativs scharf und deutlich plastisch hervortreten ließ. Die Erscheinung wird ausschließlich durch Licht, und zwar in der Wirkungsreihenfolge blau, gelb, rot hervorgerufen, während Wärme wirkungslos ist. Das Licht bewirkt nach Alefeld eine Stoffwanderung von den nicht belichteten nach den belichteten Stellen hin. Ihre Ursache ist bei kolloiden Systemen nach Stintzing[3]) immer die ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels, und die Stoffanreicherung findet stets nach den Partien stärkerer Verdampfung hin statt.

VII. Kardioid-ultramikroskopische Lichtreaktionen.

Das Zeißsche Kardioid-Ultramikroskop gestattet nach Siedentopf die direkte Verfolgung photochemischer Reaktionen, die sich im Focus des Kardioidkondensors abspielen, so der Umwandlung einer roten Goldlösung in blaue, des Ausbleichens gefärbter Metallösungen, das vermutlich auf Oxydation durch aus Wasser photochemisch erzeugtes Hydroperoxyd beruht, der Zersetzung von Halogensilber, von Eosin, Benzopurpurin und Berlinerblau[4]), der farbigen Umwandlung des Phosphors[5]), der Reduktion von Kaliumbichromat und Kalium-

[1]) Literatur hierüber wie über die Fortschritte der Photochemie und Photographie in den Jahren 1912—1920 findet sich angegeben bei E. Valenta, Ch. Z. *45*, 709, 733, 777, 801, 805, 830, 854 (S. 855 Manuldruck).

[2]) F. Alefeld, Z. w. P. *4*, 364 (1906); C. *1907*, I, 208.

[3]) H. Stintzing, Kolloidchem. Beihefte *6*, 231 (1914); C. *1915*, I, 777.

[4]) H. Siedentopf, C. *1910*, I, 786, 981.

[5]) H. Siedentopf, B. *43*, 692 (1910); C. *1910*, I, 1215. Sie wird wesentlich durch das sichtbare Spektrum bewirkt.

permanganat[1]). Weitere Reaktionen hat W. Biltz beobachtet, so die Ausscheidung amorphen Schwefels aus einer 1%igen Schwefelkohlenstofflösung krystallisierten Schwefels, die Reduktion Fehlingsscher Lösung, die Zersetzung von Malachitgrün- und -uraninlösung (Ausbleichen[2])).

Siedentopf betrachtet das Kardioid-Mikroskop als ein äußerst wirksames Mittel, um Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln. Es erlaubt, allergeringste Substanzmengen (ein Zehntel Kubikmillimeter genügt) unter gleichzeitiger Verwendung stärkster Vergrößerung und Lichtkonzentration der Untersuchung zu unterziehen und bietet deshalb einen idealen Weg, die bekannten Lichtreaktionen zu verfolgen, neue aufzufinden und zu erkennen.

[1]) l. c.
[2]) W. Biltz, C. *1913*, II. 1109.

Nachweis der Abbildungen und der Bezugsquellen.

Von den im vorliegenden Bande enthaltenen Abbildungen sind Originalaufnahmen:

Abb. 1. 3. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 41.

Von folgenden Firmen wurden Bildstöcke bzw. Originalvorlagen geliefert und sind die betreffenden Apparate erhältlich:

W. C. Heraeus, Hanau. 27—33.
Maschinenfabrik Kupfermühle, Hersfeld (Hessen-Nassau). 25. 26.
Optische Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Abteilung Scheinwerferbau, Leutzsch bei Leipzig. 40.
Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau. 34. 35. 36.
Schott und Gen., Jena. (durch Fritz Köhler, Leipzig). 24.

Entnommen sind aus:

Annalen der Physik, IV. Folge, Band 23, Heft 1. Tafel I/II.
Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 23. 37. 38. 39.
E. Fischer, Anleit. z. Darst. org. Präp. (7. Aufl.) 12.
Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers. 11.
Henle, Anleitung für das organ.-chem. Praktikum. 2.
Zeitschrift für wiss. Photographie. V. Bd., Heft 6, (1907). 22.

Alphabetisches Sachregister.

(Fettgedruckte Ziffern verweisen auf Darstellungsvorschriften).

Abbau, oxydativer 113.
Aceanthrenchinon **650.**
Acenaphthen 75, 141, 275, 595, 634, 908.
— carbonsäure 634.
— glykol 219.
Acenaphthylen 75.
Acetaldehyd 6, **20**ff., 122, 131, 240, 397, 418, 421f., 462f., 466, 563, 587, 670f., 676, 706, 721, 807, 815f.
Acetaldehyd-ammoniak 711.
— cyanhydrin **469.**
— phenylhydrazon 290.
Acet-aldol 563, 691, 721, 756.
— aldoxim 145.
Acetamino-benzarsinsäure 174.
— benzoesäure 14.
— isophtalsäure 16.
Acetamid 248, 907, 1003.
Acet-anhydrid 245.
- anilid 158, 276, 416.
- anthranilsäure **14.**
Acetat-quecksilber-äthyl-äther 781.
Acet-essigester 251, 410, 589, 637, 655ff., 705, 711, **728,** 803f., 886.
— — kondensation 590.
— — — methyl-phenyl-hydrazon 725.
- essigsäure 522.
- - — isobutylester **543.**
— hydroxamsäure 145.
Acetin 486, 538, 541.
Acetobrom-glucose 302.
— hydrosen 302.
— lactose 302.
- - rhamnose 302.
Aceto-glutarsäure 216.
Acetoin 731.
Acetokreosol 296.
Acetol 26.
— oxim 150.
Aceton 42, 119, 207, 333, 457f., 466, 468, 676, 692ff., 721ff., 807, 812, 886, 908, 969f., 974, 987, 1003f.
— äthylmercaptol 166.
Aceton-bromid 819.
— chlorid 819.
— dicarbonsäure 457.
— glycerin 503, 510.
Acetonitril 124, 250, 456.
Aceton-phenylhydrazon 290, 725.
— superoxyd 131.
Acetonyl-acetessigester 659.
— aceton 140, 217, 457, 522, 659.
— — diessigsäure 516.
— — diphenylhydrazon 290.
Acetophenon 6, 22, 208f. 230f., 397, 410, 418, 459, 576, 591, 610, 612, **627**, 637, 694, 697, 701, 729, 809, 886, 980, 999, 1003, 1005f.
— oxim 145, 155.
— pinakon 212, 1003.
Aceto-pseudocumol 209.
— tetramethylen 660.
— thiënonoxim 292.
— vanillin 587.
Acet-oxim 145, 334.
— persäure 422.
— phenylglycin-carbonsäure 14.
Acetyl-acetaldehyd 692, 730.
— aceton 217, 230, 697, **729.**
— — harnstoff 681.
— amidrazon 356.
— amino-acetophenon 436, 475.
— amino-phenyläthylamin 325.
— anthranilsäure 142.
— benzoyl 38.
— bromid 799.
— camphocarbonsäure 761.
— caproyl-methan 816.
— chlorid 434, 443, 450, 799.
— cumaron 264.
— — oxim 292.
— cumarsäure 1014.
— cyanessigester **667.**
— cyanid 666.
— cyclo-hexylamin **417.**
— — penten 141.

Acetyl-desoxy-cholsäure 483.
Acetylen 252, 413, 432f., 442, 461f., 534f., 601, 809, 891, 998, 1023.
— alkohole 253.
— dicarbonsäure 253, 809, 811, 817f.
— glykoläther 254.
— tetrachlorid 423f., 445.
Acetyl-glutarsäure **804**.
— glykolsäure 534.
— hexyl-methylketon 1005.
— indol 121.
— indoxyl 91.
— mandelsäure 868.
— milchsäure **500**.
— nitrophenyl-äthylamin 325.
— önanthyliden 816.
— oxybenzoyl-triacetyl-glukose 542.
— oxydiphenylamin 145.
— peroxyd **146**.
— propionyl 217, 702.
— pyrrol 284.
— salicylsäure **441**, 518, 540, 574, **653**.
— — ester **500**.
— schwefelsäure 497.
— tetramethylen-carbonsäure 660.
— toluol 76.
— trimethyl-cyclopentan 120.
— trimethylen-carbonsäure 660.
— valeriansäure 970.
Aconit-oxalsäure 530.
Aconitsäure 824.
Acridin 61, 87, 423, 598.
— methylhydroxyd 46.
Acridone 46, 61, 76, 86, 423, 433.
Acrolein 20, 22, 31, 262, 414, 429, 722, 756, 774f., 793f., 976, 983.
— acetal 756, 780.
— anilin 722.
Acrose 984.
Acrylsäure(n) 31, 266, 301, 303, 754, 762, 772, 782, 788, 792, 797, 1002.
— ester 269, 301, 790, 796, 803.
Acyl-anthranilsäure 142.
— azo-aryle 113.
— hydrazine 113, 157.
— mesitylene 310.
Acyloine 731.
Acyl-peroxyde 359.
— pyrone 824.
Adenin 305.
Adipinsäure 119, 137, 141, 248, 254, 267, 460, 613, 616, 734, 761, 891, 970.
— dialdehyd 110, **122**, 421.
Adonit 25.
Adrenalin 209, 214.
Adrenalon 214.
Äpfelsäure 50, 122, 856, 861, 993.
— ester 207, 216.
Äthan 252ff., 257, 295f., 733, 888, 890.
Äthanol-quecksilbersalze 781.
Äthan-sulfosäure 166.
— tetracarbonsäure-ester 89, 522, 663, 735.
Äther-quecksilberchlorid 781.
Äthoxy-acrolein-acetal 821.
— azobenzol 354.
— benzylmalonsäure 796.
— buttersäure 796.
— butyronitril 796.
— crotonsäure 661.
— diphenylmethan 231.
Äthoxyl-bernsteinsäure 871.
— propionsäure 857.
Äthoxy-methylen-acetessigester 205.
Äthyl-acetessigester 251, 543, 637, 661.
— acetophenon 209.
— acrylsäure 753, 755, 757.
— alkohol 245, 455, 982.
— amin 248, 250, 290, 327.
— amyl-carbinol 854.
— anilin 605.
— anisol 232.
— benzoesäure 232.
— benzol 190, 230, **231**, 254, 260, 299, 396, 418, 980, 999.
— benzyläther 249.
— bernsteinsäure 735.
— betain 33.
— bromid 533, 968, 978.
— butyl-carbinol 854.
— — keton 817.
— butyrolacton 247.
— cholin **202**.
— cumarsäure 796, 1014.
— cyanessigester 667.
— cyanid 665.
— cyclohexan 274, 396, 411.
— dichlor-styrol 619.
— dimethylanilin 312.
— disulfid 167.
— disulfoxyd 167.
Äthylen 252f., 257, 301, 413, 424, 454f., 595, 747, 771, 774, 779, 781, 799, 891, 907, 979, 998, 1000, 1023.
— bindungen, konjug. 254, 259, 268, 782.
— bromhydrin 779.
— bromid 301, 435, 660, 665, 819, 978, 1000.
— chlorhydrin 665.
— chlorid 978.
— cyanhydrin 665.
— cyanid 250.
— diamin 155, 789.
— glykol 25, 108.
— oxyde 443.
— tetracarbonester 89.
Äthyl-glycerin 109.
— heptyl-carbinol 854.
— hexenaldehyd 200.
— hexylalkohol 200.
— hexyl-carbinol 854.

Äthyl-hydracrylsäure 755.
Äthyliden-acetessigester 777.
— äthylamin 287.
— aceton 692.
— bromid 461, 819.
— diacetat 442, **463**.
— di-naphthol 686.
— imin 287.
Äthyl-indoxylsäure 527.
— isopropyl-malonamidsäure 856.
— jodid 978.
— methylacrylsäure 753.
— methyl-essigsäure 855.
— morphin-oxyd 147.
— napthalin 230.
— nitrat 963.
— nitrit **9**, **510**. 963.
— octyl-carbinol 854.
— oxalsäure 968.
— pentamethylen 295.
— phenol 232, 312, 435.
— phenyl-acetylen 619.
— — keton 206, 363, **637**, 638.
— phosphinsäure 172.
— piperidin 862.
— propyl-carbinol 854, 871.
— — keton 119.
— pyridin 307.
— pyridyl-keton 732.
— pyrogallol 232.
— pyrrol 237.
— quecksilber-jodid 997.
— rhodanid 164.
— succinimid 237.
— sulfid 364, 391.
— sulfoxyd 364.
— sulfosäure 164.
— trimethylen 310.
— valero-lacton 758.
— vanillin 986.
— vinyl-carbinol 109.
— zimtsäure 797, 1013.
Alanin 870, 872, 995, 1003.
— ester 315, 324, 351, 515.
Alanyl-alanin 1003.
Aldazine 288, 355.
Aldehyd-ammoniak 1003.
— cyanhydrine 468f.
— diacylate 442.
— hydrosulfide 360.
Aldehydo-buttersäure 664.
— propionsäure 124, 664.
— salicylsäure 33, 636, 709.
Aldehyd-sulfosäure 7.
Aldimine 401, 421, 451.
Aldol 622, 466.
— s. a. Acet-aldol.
— kondensation 466, 690f.
Aldosen 33, 48, 201f.
Aldoxime 151f., 156, 456.
Aldoxim-phenyläther 338f.
Alizarin 58ff., 95, 224, 236, 138, 895.
— blauchinon 66.
— blaugrün 59.
— bordeaux 59f.
— cyanin 60.
— direktviolett 223.
— grün 59.
Alkaloide, elektro-osmotische Gewinnung 899.
Alkine 27, 287, s. a. Aminoalkohole.
Alkohole, Dehydrierung 429f.
— Oxydation 20, 41.
— Photoxydation 982ff.
— Reduktion 188, 189f.
Alkoholyse 537.
Alkoxy-bernsteinsäure 796.
— hydurilsäure 307.
— propionsäure 796.
Alkyl-alloxantine 211.
— anthracene 237.
— anthrachinone 237.
— arsinjodide 369.
— arsinsäuren 172, 369.
— bernsteinsäure 800.
— chinoline 17, 142.
— didhydroacridine 46.
— hydroxylamin 327.
— indole 63.
— peroxyde 359.
— phenole 112.
— phenylhydrazine **328**.
— pseudoisatine 63.
— resorcylsäure 803.
— tetrahydrochinolin 46.
— thiosulfate 163.
— uracile 18.
Allen 303, 745, 779, 809, 814.
— quecksilbersalze 782.
Alloxan 37, 210, 468, 1004.
Alloxantin 210, 212, 1004.
Allozimtsäure 254, 308, 764, 782, 806.
— dibromid 858.
— esterdibromid 303, 764.
Allyl-äther 745.
— alkohol 260, 391, 414, 424, 429, 455, 535, 765, 775, 781f., 983.
— — oxyd 113.
— anilin 605.
— anisol 620.
— benzol 190.
— bromid 620, 745, 769.
— en 601, 619, 631, 809, 813ff.
— essigsäure 106, 267, 301, 796, 806.
— jodid 796, 978.
— malonester 798.
— propionsäure 756.
— propylamin 772.
— propyl-cyanessigsäure 856.

Allyl-pyridin 282, 679.
— tetrahydrochinolin 286.
— thiourethan 536.
Aluminium -amalgam **216**.
— chlorid **570**.
Amarin 467.
Amarsäure-lacton 473.
Ameisensäure 121, 297, 418, 421, 460, 607, 714, 717, 989.
— chlormethylester 998.
— ester 430, 514, 591, 728, 730, 812, **910**, 998.
— Natrium **907**.
Amidine 243f.
Amidoxime 330.
Amino-acetal 243, 327.
— acetaldehyd 235, 243.
— aceto -brenzcatechin 26, 209.
— — phenon 214, 216, 232, 293.
— acetyl-cumaron 324.
— — alkohol 351.
— —veratrylcarbinol 214.
— aldehyde 235, 321, 324.
— alkohole 293, 327.
— alkylchinolinketon 214.
— allylphenol 320.
— anilide 318.
— anilino-chinonanil 100.
— anthrachinone 98, 102, 326, 453, 702, 723.
— azobenzol 104, 353f., 475.
— benzalanilin 321.
— benzaldehyde 38, 321, 559, 577, 710f.
— benzoesäure 279, 298.
— — ester 324, 347.
— benzonitril 318.
— benzolcarbonsulfosäure 324.
— benzophenon 86f., 577.
— benzoylameisensäure 320.
— benzthiazol 366.
— benzyl-alkohol 249, 321.
— — cyanid 250.
— biphenyl 327.
— bittermandelölgrün 55.
— bromanthrachinon 300.
— buttersäure **788**, 863.
— butylbenzol 675.
— butyrophenon 646.
— campher 293.
— capronsäure 193, 756.
— carbazole 324.
— chinondianil 100.
— cumarin 768.
— cyclohepten 116.
— dibromanthrachinon 300, 326.
— dichlorpurin 305.
— dimethyl-anilin 71, 326.
— — bernsteinsäure 755.
— — isoxazol 325.
— diphenyl-amin 101, 353f.
Amino-diphenyl-stibinoxyd 372.
— — stibinsäure 372.
— ditolylsulfon 357.
— durol 298.
— fluoran 359.
— guanidin 340.
— hydrozimtsäure 330.
— hydurilsäure 310.
— iminomethan-sulfinsäure 163.
— indol 292.
— isobuttersäure 1003.
— isobutylbenzol 708.
— ketone 26, 213.
— kresol 726.
— malonsäure 37.
— methyl-acetylindol 315.
— — äthylessigsäure 872.
— — anthrachinon 628.
— — triazol 104.
— naphthalinsulfosäure 440.
— naphthol-carbonsäure 241.
— — disulfosäure **353**f.
— — e 323, **353**f., 440.
— — sulfosäure 338, 353, 440.
— nitrobenzaldehyd 326.
— nitrotolan 325.
— nonan 291.
— oxindol 37.
— oxy-anthrachinone 336, 439.
— — aposafranon 359.
— — benzoesäure-ester 325, **487**.
— — chinolyläthan 294.
— — diphenylamin 225, 423.
— — phenylarsinoxyd 370.
— — säuren 193.
— pentan 355.
— phenole 67, 314, 322f., 325f., **338**, 353, 416, 466, 583, 585, **884**, 888; 906.
— — arsinsäure 170.
— phenyl-äthylamin 325.
— — arsin 371.
— — arsinoxyd 171, **370**f., **419**.
— — arsensulfid 368.
— phenyl-arsinsäure 101, 323f., 359, 368, 370f.
— — essigsäure 193, 482, 851, 863, 872.
— — indol 291.
— — mercaptan 361, 366.
— — methyl-carbinol 216.
— — propiolsäure 321.
— — propionacetal 243.
— — stibinoxyd 371.
— — tolyl 327.
— phtalsäure 135, 325.
— propionacetal 243.
— propionylveratrol 214.
— pyrazolon 37.
— pyridin-phenylcarbonsäure 116.
— salicylsäure 338.
— säuren 123, 290.

Amino-selenophenol 366.
— stilben 321.
— tetramethyl-pyrrolidin 116.
— tolylmercaptan 362.
— trimethyl-cyclohexan 291.
— — englykol 323.
— — piperidin 291.
— undekan 291.
— valeraldehyd 147.
— valeriansäure 123, 290.
Aminoxyde 146, 330.
Amino-zimtsäure 320, 359.
Ammoniak (Belichtung) 957, 965, 1001.
Ammonium-cyanid 456.
Amphinaphthochinon **72**.
Amygdalin 839.
Amyl-acetat 541.
— alkohol 201, 871, 983.
— amin 250, 399.
— bromid 469.
— chlorid 783.
Amylen 114, 471, 745, 768, 771, 781, 785, 806.
— glykol 114.
— hydrat-glucosid 528.
Amyl-hydroxylamin 145.
— jodid 747.
— methoxy-acrylsäure-nitril 821.
— nitrit **39**, **510**.
Amylo-koagulase 837.
Amyl-phenylhydrazin 867.
— propiolsäure-nitril 821.
— propionsäure 817.
Anethol 258, 759f., 799, 1026.
— glykol 110.
— pseudonitrosit **785**.
Angelicasäure 128, 266, 301, 753, 764, 780, 796, 1010.
Anhydro-formaldehydanilin 287f.
Anile 9, 287.
Anilin 64, 77, 147, 158, 299, 313, **316**, 322ff., 399, 410, 413, 424, 428, 438, 452, 465, 594f., 720f., **883**, 888, **906**, 908, 1002.
Anilino-äthyl-äthyl-keton 793.
— brenzweinsäure 792.
— buttersäure 1002.
— — lactam 234.
— carbostyril 197.
— chinolin 197.
— chinone 100.
— fettsäure-anilide **792**.
— naphthochinon 97.
— phenyl-indulin 101.
— propionsäure 1002.
— triphenylamin 299.
Anilinschwarz **69**, 424, 888.
Anisaldehyd 7, 58, 204, 206, 240, 681.
Anisaldoxim 392.
Anisalkohol 204.
Anisamid 823.
Anisidin 416.
Anisil 217, **651**.
Anisoin 48.
Anisol 356, 687, 985.
Anissäure 48, 58, 240.
Anisyl-aceton 317.
— äthylbenzol 190.
— äthylcarbinol 209.
— dimethyl-benzofulvin 259.
— phenyl-bromäthylen 1008.
— — chloräthylen 1008.
— — keton 647.
— — ketoxim 1015.
— — methacrylsäure 1012.
— zimtsäure 1012.
Anthracen 77, 87, 197, 236, 273, 427, 594ff., 634, 650, 783, 806, 888, 908, 910f., 957, 1024, 1034, 1040.
— bihydrür 273.
— carbonsäure 237.
— perhydrür 273f.
— sulfinsäure 360.
— sulfosäure 237, 360.
Anthrachinon 37, 56, 62f., 222, 227, 236, 426f., 433, 437f., 439, 611, 639, 714, 718, 723, **888**, 910f., 981.
— aldehyd 8.
— arsinoxyd 170.
— arsinsäure 170, 368.
— azin 81.
— carbonsäure 15, 237.
— dicarbonsäure 135.
— dihydrophenazin 229.
— disulfide 363f.
— disulfosäure 437, **438**, 921.
— mercaptane 363f.
— monosulfosäure **437**, 439.
— oxim 49.
— sulfensäure 169, 364.
Anthra-dichinone 67.
— flavinsäure 438.
— flavon 605.
— gallol 60, 222, 718.
— hydrochinon **222**.
Anthramin 96.
Anthranilsäure 111, 249, 279, 298, 487, 583, 1032.
— ester **489**.
Anthranol 37, 197, 723.
— acetat 57.
Anthra-pinakon 227.
— purpurin 59, 224.
Anthrazin 236.
Anthroesäure 634, 650.
Anthron 90, **222**f.
Anthroxansäure 337.
Antimonverbindungen 367ff.
Antipeptase **880**.
Apiol 110, 258, 759.

Apiol-aldehyd 129.
Arabinose 27, 32, **124**f., 202, 867.
Arabit **202**.
Arabo-ketose 46, 47.
Arabonsäure **27**, **32**, 124.
Arachinsäure 143.
Arecolin 515.
Arsanilsäure 171.
Arsanthren 372.
— chlorid 372.
Arsen (Belichtung) 1006.
Arseno-anilin **370**f.
— benzol 170, 368, 370.
— phenol 370.
— phenylglykolsäure 370.
Arsen-trichlorid 820.
— wasserstoff 965.
Arsine 169f., 371.
Arsinoxyde 170, 368.
Arsinsäuren 170, 368, 419.
Aryl-arsinsäure 358.
— hydrazo-aldoxime 332.
— phosphinsäure 171.
— resorcylsäure-ester 803.
— schwefelbromide 363.
Asaron 129, 258.
— säure 198.
Asarylaldehyd 129.
Asparagin 849, 850.
— säure 123, 787, 872, 995.
— — ester 515.
Atoxyl 368, 370.
Atrolactinsäure 53.
Atropasäure 266, 769, 790.
Atropin 475, 528.
Auerlicht 932.
Aurin 54, 225, **717**.
Azaurolsäure 333f., 346.
Azelainsäure 107, 119, 126, **131**, 762.
Azelaon 265.
Azo-anilin 68.
— anilopyrin 346.
— anisol **345**.
— benzol 103, 158, 326, 345f., 418f., **883**.
— — disulfosäure 103, 345.
— — sulfosäure 345.
— blau 97.
— chinolin 158.
— diacyle 160.
— dibenzoyl 160.
— dicarbonamid 160, 349.
— dicarbonsäure-ester 160.
— dichlorbenzoyl 160.
— dimethyl-anilin 342, 345, 348.
— dinaphthoyl 160.
— diphenylblau 640.
— durol 67.
— farbstoffe 97, 352.
— hydroxyamide 145.
— indazol 104.
Azo-isobuttersäure-nitril 160.
— methan 159, 348.
— methylene 160, 351f.
— methyltriazol 104.
— naphthalin 345.
Azoniumbasen 81.
Azo-phenin 100.
— phenol 73, 885.
— soluol 159, 345f.
— verbindungen 103, 161, 345f., 348f.
Azoxime 152.
Azoxy-acetanilid 342.
— acetophenon 153.
— anisol 342.
— benzamid 343.
— benzoesäure 1016.
— benzole 103, 153, 326, **342**f., 418, **883**, 963.
— benzoltetracarbonsäure 342.
— benzylalkohol 153.
— dibenzyl 342.
— dimethyl-anilin 342f.
— diphenyl 343, 347.
— isophtalsäure 343.
— naphthalin 1020.
Azo-xylol **345**.
Azoxy-stilben 342.
— toluol **342**f.
— verbindungen 103, 153, 161, 341, 346.

Bacterium xylinum 47.
Bakelit 687.
Barbitursäure 235, 310, 887.
Baumwollsamenöl 271.
Beckmannsche Mischung 41.
— Umlagerung 115.
Behenolsäure 109, 810, 816, 818.
Behenoxylsäure 109.
Behensäure 254, 268.
Belichtungsgefäße 937.
Benzal-acetessigester 464, 800.
— aceton 120, 213, 263, 281, 450, 576, 694, 777, 785, 790, 795, 803, 1005.
— — oxim 292.
— acetophenon 262, 464, 694, 777, 780, 785, 790, 796, 805f.
— äthylmethylketon 120, 263.
— anilin 24, 244, 287, 805, 807.
— benzyl-aceton 790.
— — amin 287.
— — cyanid 703.
— — hydrazin 288, 355.
— — phenylhydrazon 84.
— bishydroresorcin 698.
— brenztraubensäure 213, 807.
— buttersäure 472, 757.
— chlorid 446, 645.
— cyanessigsäure 767.
Benzaldazin 355.

Benzaldehyd 7ff., 21ff., 23, 107, 117, 128, 206, 240, **242**f., 281, 332, **411** 421, 433f., **446**, 467, 558f., 579, 584, 680f., 687ff., 888, **910**, 964, 976, 986, 1005f., 1025.
- cyanhydrin 413, 469, **840**.
- diacetat **442**.
— nitranilin-chlor-hydrat 563.
- nitrat 43.
— sulfosäure 7.
- zimtsäure **705**.
Benzal-diacetophenon 85, 218.
- dibenzylhydrazon 328.
- dibromchinon 67.
— dimethylketol **713**.
— dinaphtyloxyd 55.
— diphenyl-maleid 774.
— divanillin 558, 691.
Benzaldoxim 145, 151, 156, 291f., 332, 413, 653, 1015.
- phenyläther 339.
— peroxyd 151.
Benzal-fluoren 259.
— hydantoin 823.
— hydrazin 289.
— hydrazone 24, 84, 289.
— imidohydantoin 823.
— indanone 696.
— inden 259.
— laevulinsäure 704.
— malonester 266, 527, 772, 796, 799, 802, 805.
— malonitril 703.
— malonsäure 767, 1000.
— methyläthylketon 120.
— oxypropionsäure 213.
— phenoxy-aceton 120.
— phenyl-glyoxalidon 823.
— phenylhydrazon 99f., 289, 1036.
— propionsäure 615.
— — ester 803.
— thiohydantoin 823.
Benzamid 823.
Benzamidin 249, 794, 823.
Benz-anilid 653.
— anthrachinon 135.
— anthren 224.
— anthron 224, 723.
— arsenjodür 369.
— arsinige Säure 369.
— arsinsäure 174, 369.
— aurin **632**.
- azimid 165.
— azurin 97.
— betain 14.
Benzenyl-aminophenol 142.
- diphenylamidin 640.
Benz-furil 48.
— furoin 48.
— hydrazid 160.
Benz-hydrol 191, **209**, 429, 454, 587, 669ff., 709, 882, 886, 983.
— — carbonsäure 191.
— hydroxamsäure 145, 156.
— hydryl-äther 455.
— — amin 291, 327, 333.
— — benzoesäure 216f.
— — hydrazin 289.
— hydryliden - brenztraubensäure 790, 807.
Benzidin 104, 322, 348, **849**, 418, **419**, 884
— farbstoffe 97.
— umlagerung 475.
Benzil 48, 212, 217, 397, 430, 468, 602, 652, 1006.
— benzoin 1006.
— dihydrazon 160.
— dioxim 152, 340.
— — peroxyd 151, 340.
— hydrazon 160.
— osazon 99.
— säure 194, 674.
Benzimidoäther 243.
Benzochinon 65, 425.
Benzo-cumaran-dion 651.
Benzoesäure 12, 30, 78, 126f., 132, 278, 299, 358f., 428, 439, **446**, 453, 459f., 886, 910, 994, 1002.
— ester 249, **486**, 501, 523, 591.
Benzofulven-carbonsäure 259.
Benzoin(e) 192, 217f., 226, 430, **467**, 701.
— kondensation 467.
— oxim 291.
— pinakon 212.
Benzol 71, 134, 156, 277, 298.
— azocarbonsäure 159.
— azo-kresolbenzoat 348.
— — naphthionsäure 97.
— — naphtholdisulfosäure 353.
— diazoniumchlorid 356.
— disazo-dihydroterephtalester 158.
— disulfosäure 438f., 490, 905.
— hexacarbonsäure 16.
— hexachlorid 431.
— hydrazo-kresolbenzoat 348.
— kohlenwasserstoffe, Alkylierung 643f.
— pentacarbonsäure 16.
— seleninsäure 168f., 361.
— selenosäure 168f., 361.
— sulfhydroxamsäure 34.
— sulfinsäure 361.
— sulfobromid 164.
— sulfochlorid 164, 361.
— sulfonsäure 166, 391, 905.
Benzonitril 145, 250, 413, **629**, **653**.
Benzopersäure 113.
Benzophenon 36, 209, 212, 281, 430, **448**f., 459, 562, 584, 612, **646**, 652, 882, 886, 908, 983, 1005f.
— carbonsäure 36.

Benzophenon-chlorid 634, 644.
— dicarbonsäure 233.
— hydrazon 289.
— ketazin 289.
— oxim 154, 291, 333.
— selenon 167.
— sulfon 167.
Benzo-phosphinsäure 174.
— purpurin 97, 1042.
— thiazole 103.
— thioaldehyd 367.
— trichlorid 299, 446, 632, 639, 640f.
Benzoyl-acetaldehyd **730**.
— — mercaptal 363.
— acet-essigester **637**, **658**.
— aceton 217, 590f., 650, 1005.
— acetyl-hydrazokresol 546.
— acrylsäure 769, 788, 792, 800.
— alanin 858.
— ameisensäure 10, 49, 122.
— — ester 38, 143.
— amino-buttersäure 858.
— — capronsäure 859.
— — methylphenylcarbinol 546.
— — propionsäure 788.
— — zimtsäure 266.
— anilin **641**.
— anthranilsäure 142.
— asparaginsäure 859.
— — ester **493**.
— azobenzol 349.
— benzoesäure 216f., 233, 561, 586, **640**, 714.
— — ester **496**.
— brenztraubensäure 731.
— carbinol 35.
— chlorid 242, 411, 443, 448, 450, 562, 633, 637.
— cyanid **40**.
— — anil 24.
— cumarsäure 1014.
— diacetyl-gallussäure 546.
— ecgonin **499**, 515.
Benzoylen-benzimidazol 324.
Benzoyl-essigester 621, 656, **659**, 816.
— — dimethylacetal 820.
— gallussäure 547.
— glutaminsäure 859.
— glykolsäure 515.
— hydrazobenzol 349.
— hydroperoxyd s. Benzopersäure.
— isoeugenol **503**.
— isoserin 859.
— leucin 859.
— peroxyd 146.
— phenol 640.
— phenyl-äthylenoxyd 1021.
— — alanin 859.
— propionsäure 648.
— tyrosin 859.
Benz-pinakon **212**, **612**, 882, 1005.
— pinakolin **609**f., 882.
Benzyl-acetat 312, 736, 1006.
— acetessigester 251.
— aceton 230, **263**.
— acetophenon 262.
— äthyl-essigsäure 855.
— — methylketon 263.
— alkohol 21, 30, 188, 202, 240, 245, 249, **411**, 421, 454, 612, 669, 735, 968, 983, 1004f.
— alkyltetrahydro-isochinolin 142.
— amin 145, 148, 249f., 287, **291**f., 322, 333, 367, 413, 822.
— amino-zimtsäure-phenylketon 822.
— anilin 24, 87, **287**, 598, 675.
— arsinsäure 170.
— benzalhydrazon 288.
— benzoat **543**.
— benzoesäure 36, 233, 281.
— bromid 620.
— butan 251.
— chlorid 299, 434, 446, 493, 638, 667, 968.
— — sulfochlorid 434.
— crotonsäure 472, 757.
— cyanid 39, 250, 559, 579, 606, 667, 703.
— disulfid 1032.
— fluoren 259.
— hydrazin 352.
Benzyliden- s. Benzal-.
Benzyl-inden 259.
— jodid 493.
— malonester 266.
— methyl-essigsäure 855.
— — keton 36.
— — — carbonsäure 141.
— nitrit **510**.
— phenyl-äther 249, 356.
— — allylmethyl-ammoniumbase 864.
— — hydrazin 84, **289**.
— phosphinsäure 367.
— semicarbazid 289.
— sulfid 66.
— toluol 231.
— xanthogensäure 391.
Bernsteinsäure 10, 88, 120, 123, 251, 253f., 268ff., 299, 761, 891, 992, 995.
— anhydrid 238, 719.
— halbaldehyd 123.
— ester **490**, 518, 579, 734.
— nitril 665.
Berylliumoxyd 456.
Bi- s. a. Di-.
Bianthron 72, 96.
Bianthryl 223.
Bienenwachs 524.
Binaphthol-äther 601.
Binaphthyl 601, 606.
Bindschedlers Grün 71.

Biphenylen-diphenyläthylen 258, **635**.
Biphenol 607.
Bis-diazo-benzil 160.
— — benzoldiphenyltetrazon 105.
— — essigsäure 81.
— methyl-indolyläther 1032.
— naphthochinonylbenzidin 97.
— oxyphenyl-cyclohexan 690.
— pyrazol 238.
— pyrazolone 89, 238.
— tetrahydro-chinonyl 106.
— trypaflavin 226.
Blausäure 176, 250, 309f., 366, 451, 468f., 799, 999, 1003.
Bleisuperoxyd 71.
Bleitetraacetat 67.
Bogenlampen 927f.
Borbenzoesäure 175.
Bordeauxsäure 354.
Borneol 42, 429, 473, 749, 773, 886, 909.
— carbonsäure 208, 750.
— ester 773.
— trichloracetat 773.
Bornyl-amin 292.
— chlorid 392.
Bornylen-carbinol 748.
— carbonsäure 750, 769.
Brassidinsäure 107, 474.
Brassylsäure 762.
Braunkohlenteer-ozonide 316.
Brenz-catechin 56, 58, 425, 632, 689.
— schleimsäure 286, 994.
— traubensäure 49f., 232, 580, 666, 676, 683, 696, 704, 713, 728, 843.
— — ester 482.
— weinsäure 238, 248, 268, 992.
— — anhydrid 246.
— — nitril 799.
Brom-acetal 664.
— acetamino-acetophenon 436.
— acetophenon 296.
— acrylsäure 819.
— acetanilid 1021.
— äthylbenzol 1001.
— äthylen 1007.
— alkoxy-hydurilsäure 307.
— allozimtsäure 308.
— allylalkohol 810.
— aminobenzoesäure 13, 132, 298.
— anilin 1021.
— anisol 620.
— benzoesäure 299.
— benzol **435**, 452f., 615, 617, 620, 968.
— benzylbenzoat 391.
— benzylbromid 1001.
— buttersäure-ester 518.
— butylen 819.
— butyro-kresol 297.
— — phenon 297.
— campher 457.
Brom-campher-sulfosäure **861**ff.
— camphocarbonsäure 457.
— carmin 198.
— chinolin 142.
— crotonsäure 474.
— cumol 617.
— dihydro-tetrazin-dicarbonsäure 307.
— diphenyläthylen 763.
— diphenyl-bromäthylen 1007.
— essigsäure 968.
— fumarsäure 819, 1010.
— hydratropasäure 769.
— hydro-bornylencarbonsäure 297.
— — tiglinsäure 746, 754.
— — zimtsäure 858.
— indoxyl 604.
— isobuttersäure 753, 754.
— isocapronsäure 857.
— isostilben 308.
— jodacrylsäure 819.
— maleinsäure 1000.
— malonester 296.
— methyl 435.
— — benzoesäure 528.
— naphthol-aldehyd 241.
— nitro-benzaldehyd 736, 1017.
— — benzol 615.
— — campher 296.
— — durol 298.
— — malonester 40.
— nitroso-benzoesäure 1017.
Bromoform 618, 978.
Brom-oxyisobuttersäure 297.
— phenyl-aminoessigsäure 319.
— — benzylmethylallyl-ammonium-base 865.
— — benzylmethyl - butyl - ammonium-base 865.
— — isonitro-acetonitril 319.
— — methyl-butylallyl-ammonium-base 865.
— — — ketopyrazolon 40.
— piperonal 688.
— propargylsäure 819.
— propionsäure 857.
— — ester 613, 767.
— pyrazolin 801.
— styrol 746, 810.
— toluol 13, 359, 599, 1001.
— — diazonium-sulfat 359.
— toluylsäure 12.
— valeriansäure-ester 753, 754.
— wasser (Belichtung) 972.
— wasserstoff 326, 964.
— xylolsulfosäure 298.
Bromyl-acetanilid 1021.
— anilin 1021.
Brom-zimtaldehyd 688.
— zimtsäure 308, 474.
— — ester 801.

Brucin 283, 582ff.
Bülowsche Farbenreaktion 99.
Butadiën 301, 745, 765, 752, 825.
— tetrabromid 301.
Butan 251, 295.
Butanol-disulfosäure 776.
Butan-tetracarbonsäure-ester 630.
Butenyl-benzol 191.
Butenylol-benzol 190.
Butterfett 271.
Buttersäure 26, 119, 251, 266, 269, 297, 158, 486, 498, 612, 662, 989, 993.
- anhydrid 245.
-- butylester 26.
- ester 410, 491, 735.
Butyl-acetessigester 251.
- aldehyd 21, 199, 262.
- alkohole 199, 208, 245, 262, 670, 783, 983, 1003.
— amin 145, 148, 862.
— benzoesäure 12.
— benzol 217, 230, 258.
— bromid 469f., 620, 769.
— carbinol 855.
— chlorid 460, 574.
— cumarsäure 1014.
— cyanid 250.
Butylen(e) 617, 734, 745f., 754, 756, 825.
Butylen-glykol 202, 218.
Butyl-hydroxylamin 145.
— isobutyl-essigsäure 855.
— jodid 295.
— methyl-bromid 469.
— toluol 572, 999, 1001.
— xylol 644.
Butyraldehyd 21, 199, 242.
— sulfosäure 776.
Butyroin **731**.
Butyro-kresol 297.
— lacton 245f.
— phenon 297.
Butyryl-acetessigester 660.
— chlorid 242.
— essigester 659.
Cadinen 770.
Calcium-hydrid 263.
Camphan 231, 296, **444**.
— carbonsäure 297.
Camphen 257, 471, 745, 749, 773.
— glykol 109.
Camphenilanaldehyd 117, 204.
Camphenilol 208.
Camphenilon 117, 208.
— oxim 291.
Camphenilyl-alkohol 204.
— amin 291.
Campher 42, 51, 74, 138, 231, 429f., 457, **773**, 886, 909, 971.
— aldehydsäure 200.
— hydrazon 231, 352.
Campher-chinon 39, 127, 232.
— — hydrazon 160.
Campher-nitrat 43.
— oxim 292, 863.
— phoron 791, 795, 808.
— — pinakon 212.
— säure 138, 266, 475, 849, 855, 995.
— — anhydrid 52, 127, 499.
— — ester **496**, **499**.
— — imid 234.
— sulfosäure 857, **861**.
Camphidin 234.
Camphidone 234.
Camphocarbonsäure 208, 475, 995.
Campholcarbinol 248.
Campholen-aldehyd 971.
— säure 110.
Campholsäure-ester 248, 500.
Campholid 51.
Campholytsäure 120.
Camphononsäure 207.
Camphylcarbinol 205, 229, 748.
Capriblau 102.
Caprin-aldehyd 200.
— säure 119.
Caprolacton **192** f.
— carbonsäure 216.
Capron-aldehyd 199, 201.
— oin **731**.
— säure 193, 267, 733, 890, 970.
— — amid 248.
Caproylessigsäure **817**.
Capryl-alkohol 278.
— en 768.
— iden 815.
— säure 119.
— — ester 247.
Carbamidsulfon-essigsäure 168.
Carbaminglykolsäure 165.
Carbazol 75, 87, 93, 272, 594f., 628.
Carbindigo 92, 130, 220.
Carbomethoxy-oxybenzaldehyd 242.
Carbonsäure-phenylmethyl-chlorpyrazol 18
Carbonyl-dioxy-benzylchlorid 296.
Carbovalerolactonsäure 10.
Carbostyril 61, 234, 239, 320.
Carboxäthyl-phenyl-isatogen **1019**.
Carboxylase **843**.
Carboxyl-apocamphersäure 138.
Carboxylierung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe **634**.
Carboxy-zimtsäure 126.
Carmin-azarinchinon 66.
— säure 198.
Carnitin 126.
Carosche Säure 51, 91.
Carvacrol 16, 74, 197.
Carvenen 256.
Carvenon 140, 759.
Carvenylamin 293.

Carveol 138.
Carvestren 770.
Carvo-menthan 403.
— menthen 403.
menthol 403.
— menthon 43, 231, 909.
Carvon 213, 262, 264 f., 403, 777, 790, 798, 800, 971, 1032.
campher 1032.
Carvotanaceton 265, 317, 403.
— oxim 265.
Carvoxim 262, 265, 292.
Carvylamin 292.
Caryophyllen 773.
Cedriret 95, 609.
Cellobiose **525**.
Cellulose und — ester, elektroosmotische Reinigung 900.
Ceracidin 695.
Cetylalkohol 26, 983.
Cetyljodid 620.
Chalkon **695**.
Chelidamsäure 215, 282.
Chinabasen 190, 286.
Chinaldin 85, 197, 577, 679, 711, 720, 963, 1005.
— säure 19.
Chinalizarin 59, 223.
Chinasäure 861, 869, 995.
Chinazolin-carbonsäure 18.
— e 81, 284.
Chinhydron 65.
Chinidin 210, 457, 469, 852 ff., 1015.
Chinin 210, 270, 283, 418, 457, 469, 777, 852 ff., 1015.
Chininon 210.
Chinit 218.
Chinizarin 59 ff., 198.
— chinon 67.
Chinole 112.
Chinolin(e) 77, 78, 84 f., 239, 283, 428, 605, 711, **723**, 1034.
— aldehyd-sulfosäure 34.
— carbonsäure 17, 18, 283, 416.
— dicarbonsäure 18, 136.
— säure 136, 141.
— — ester 487.
— sulfosäure 163.
— synthese n. Friedländer 710.
— — n. Döbner 720.
— — n. Skraup 722.
Chinolone 45 f.
Chinolyl-acrylsäure 107.
— aminoketone 210.
— glycerinsäure 107.
Chinon-anil-diphenylhydrazon 67.
— azin 73, 222.
— chlorimin **68**.
— dichlordiimin 68.
— diimine 68, 222.
Chinon-dimethylimin **68**.
— dioxim **65**, 152.
— — monocarbonester 77.
— — peroxyd 152, 155.
Chinon(e) 57, 62, **64**, 134, 217, 221, 236, 442, 802, 879, 888.
— monimin 68.
— phenylimin 65.
Chinoxalin 80 f., 284.
Chitaminsäure 33, 193.
Chitarsäure 124 f.
Chlor-acetanilid 1021.
N-Chlor-acetanilide 475, 1021.
— acetobrenzkatechin 26.
— aceton 659, 666, 725.
— aceto-kreosol 296.
— — kresol 297.
— — phenon 999.
— acetylcarbinol 779.
— acrylsäure 819.
— äthylbenzol 22.
— äthylene 1007.
— äthylmethylketon 756.
Chloral 622, 678, 685, 710, 968.
— hydrat 299, 724, 968, 985.
Chlor-amyl-benzamid 645.
— amino-benzoesäure 298, **906**.
— — benzolsulfosäure 320.
— — diphenylamin 330.
— — orcin 317.
— amil **55**, 64, 221.
— — säureester **496**.
— anilin 315, 322, 326, 330, **338** f.
— anilino-triphenylamin 299.
— anthracen 650.
— arsine 169 f.
— arsinoso-behenolsäure 820.
— — stearolsäure 820.
— benzalchlorid 614.
— benzaldehyd 8, 242.
— benzaldoxim 1015.
— benzoesäure 13, 452.
— benzol 398, 430, **432**, 452 f., 599, 905 f.
— — sulfosäure 966.
— buttersäure **534**, 857.
— carvenen 256.
— cinnolin 304.
— coffein 299, 306.
— crotonsäure 299, 308, 474, 811, 819.
— cuminsäure 12.
— diaminomethylpyrimidin 306.
— dihydroxylol 257.
— dipicolinsäure-ester 558.
Chloren 90.
Chlor-essigsäure 299, 434, 666, 968, 989.
— — ester 615, 636.
— fumarsäure 819.
— hexylbenzamid 645.
— hydrozimt-aldehyd 240.
— — säure 299.

Chlor-hydrin-äther 620.
— nydrine 778.
— knallgas 972.
— indazol 305.
— isoterpinolen 256.
— kohlensäure-ester 297, 505.
— lepidin 304.
— limonen 300.
— methane 998.
— methyl-heptenozonid 311.
— — ketodihydronaphthalin 66.
— phenmorpholin 318.
— sulfat 999.
tolylketon 619.
naphthoesäure-ester 523.
naphtholaldehyd 241.
nicotinsäure 304.
— nitro-benzaldehyd 736, 1017.
— — benzol 315.
— nitroso-benzoesäure 1017.
— — diphenyl-hydroxylamin 330.
— — orcin 317.
— nitrotoluol 604.
— nortropan 307.
— nortropidin 307.
Chloroform 295, 300, 618, 635 f., 644, 889, 968, 978.
— abspaltung 120, 138.
Chlorogensäure 536.
Chlorophyll 492, 532, 540, 545, 970.
Chlorophyllase 492, 532, 545.
Chlorophyllid **532**, **545**.
Chlor-oxy-buttersäure 779.
— oxyde (Belichtung) 962.
— oxy-phenanthren 224.
— — valeriansäure 779.
— phenol 906.
— phenylcumaron 308.
— phosphine 169 f.
— propiokresol 297.
— propionacetal 756.
— propionsäure 754, 799.
— — ester 485.
— pyridazin 305.
— pyridin 558.
— säure (Belichtung) 962.
— styrol 809.
— toluidin 317.
— toluol 434.
— toluylsäure 13.
— trichloracetyl-triacetyl-glucose 537.
— triphenylmethan 194.
— tropasäure 298.
— valeraldehyd 311.
— valerolaceton 296.
— wasser 43, 972, 977.
— wasserstoff (Belichtung) 964, 977.
— xylidin 317.
Chloryl-acetanilide 475, 1021.
Chlor-zimtsäure 299. 474, 1013.
Cholalsäure 559.
Cholestan 189, 410.
— dion 52.
— ol 473.
Cholestenon 42.
Cholesterin 42, 53, 260.
Cholsäure 761.
Chondroitin-schwefelsäure 519.
Chrom, asymmetrische Komplexsalze 865 f.
— säuregemisch 41.
— ylchlorid 7.
Chrysamin 97.
Chrysen 63, 135.
— säure 136.
Chrysochinon 63, 135.
Chrysoidin 352.
Chymosin **832**.
Cibafarbstoffe 220.
Cinchen 190.
Cinchonin 190, 283, 852 ff.
Cinchoninon 44.
Cinchoninsäure 283.
Cinchomeronsäure 136, 283.
Cinchotoxin 210.
Cineolsäure 857.
Cinnamal-benzylcyanid 1041.
Cinnamenyl-acrylsäure 107, 120, 776, 789, 790, 793, 804.
— bernsteinsäure 800.
— vinylmethylketon 120.
Cinnamyl-ameisensäure **704**.
— alkohol 983.
Cinnamyliden-acetophenon 802, 1026, 1041.
— acetylaceton 1026, 1041.
— benzalaceton 790.
— essigsäure 995, 1013.
— malonester 296, 796, 799.
— malonsäure 770, 995, 1026, 1041.
— verbindungen (Belichtung) 1031.
Cinnolin 81.
Citra-brombrenzweinsäure 754.
Citraconsäure 303, 473, 775, 792, 1010.
Citra-dibrombrenzweinsäure 303.
Citral 21, 31, 201, 429, 464, 580, 692, 696, 776, 807, 983.
Citramalsäure 856.
Citronellal 200, 696, 776, 795, 985.
— glykol 111.
Citronellol 200, 775, 983.
Citronensäure 993, 999, 1001.
Cocain 515, 519, 529.
Cocosit 47.
Codein 20, 44, 283, 413.
Codeinon 44.
Codein-oxyd 147.
— — sulfosäure 331.
— sulfosäure 331.
Coerulignon 71, 95, 609.
Coffein 235, 299, 306, 887.
Colchicin 284.

Collidin **712**.
Collidin-dicarbonester 80, **712**, 966, 997.
Conchinin 761, 777.
Conhydrin 748.
Conicein 748.
Coniin 79, 206, 282, 307, 679, 732, 752, 860, 862.
Conylen 752.
Conyrin 79.
Copellidin 862.
Corydalin 79.
Crotonaldehyd 201, 261, 563, 691, 720, 756, 776, 796, 815.
Crotonsäure 128, 253, 266, 269, 299, 308, 752 f., 764, 772, 782, 788, 791, 796, 806, 995, 1001, 1010.
— amid 1003.
— ester **485**.
— nitril 796, 799.
— methylketon 694, 721.
Cumalinsäure-ester **488**.
Cumaran-amin 751.
— carbonamid 115.
— dion-dioxim-peroxyd 153.
— on 91, 604, 683.
Cumarilsäure 767.
Cumarin 247, 266, 768, 799, 1014, 1031.
Cumaron 312, 751.
Cumarsäure 1014, 1026.
Cumaryl-äthylamin 292.
— glyoxylsäure 11.
Cumidine, N-dialkylierte 622.
Cumin-aldehyd 29, 129.
— alkohol 189, 194.
— ol 129.
— säure 12, 13, 29, 78, 980.
Cumol 274.
Cumylamin 367.
Cuprolösung, ammoniakalische **813**.
Cyan 977, 1023.
— acetamid 703.
— aceton 666.
— äthyl 250.
— amid 165.
— benzoesäure 88.
— benzylmalonester 799.
— chinolin 251.
— diphenylpropionsäure-ester 802.
— essigester 579, 667, 703, 706, 805.
— essigsäure 666.
— formanilid 469.
— hydrine **468** f.
Cyanin 922.
Cyan-methylbenzimidazol 189.
— nitrozimtsäure-nitril 1000.
— phenylbuttersäure-ester 802.
— propionsäure-ester 667.
— säure **176**.
— wasserstoff s. Blausäure.
— zimtsäure-ester 522, 579, 703, 802, 1000.
Cyclo-butantetracarbonester **631**.
— citral 244, 579.
— geraniumsäure 244, 775.
— heptan 471.
— heptatriën 752.
— — carbonsäure 752.
— heptencarbonamid 116.
— heptenon 265.
— hexadienon 76.
— hexan 71, 137, 157, 274, **275** ff., 295, 396, **399**, 410, 427, 435, 470, 907.
— hexanol 43, 57, 137, 208, 277 f., 396, 399, 410, 429, 747, 983.
— — carbonsäure 753.
— — essigsäure 755.
— hexanon 43, 76, 156, 208, 277, 332, 399, 429, 459, 690, 701, 970, 983.
— — carbonsäure 76.
— — isoxim 234.
— hexen 396, 399, 450, 747, 779.
— — essigsäure 141, 272, 755.
— — ol 138.
— — on 795.
— hexylamin 77, 276, 416, 428.
— hexyl-äther 276.
— — butanol 281.
— — hydrazin 157.
— — propionsäure 269.
— octan 257, 471.
— octanon 265.
— octatriën 257.
— octatetraën 257, 752.
— octen 257.
— — on 265.
— pentadiën 302, 807, 1023.
— — dibromid 302.
— pentanol 207.
— — carbonsäure 753.
— pentanon 207, 458, **460**.
— penten-aldehyd **122**, 421.
— — carbonsäure 753.
— propan(e) 445, 470, 618.
Cymol **74** ff., 189, 194, 197, 399, 692, 980.
— sulfosäure 298.
Cystein 162, 365.
Cystin 162, 365, 995.

Dauerhefe **841**.
Decyl-alkohol 188, **200**.
— chlorid 188.
— en 188, 255.
— essigester **200**.
— säure 971.
Dehydro-benzal-phenylhydrazon 99.
— camphersäure 266, 769.
— corydalin 79.
— dieugenol 94.
— divanillin 58, 94, 609, 967.
— indigo 84, 777.
— undecylensäure 131.

Dekaäthyl-pentamino-pentaphenyl-äthan 725.
Deka-cyclen 90.
— yhdro-chinolin 77, 274, 283, 428.
— — fluoren 275.
— — naphthalin 74, 274 f., **411**.
— — naphthol 277.
Dekalin 908.
Dekamethyl-pentamino-pentaphenyl-äthan 710.
Dekan 188, 230, 255, 733, 890.
— dialdoxim 332.
— diol 248.
Demethylocodein 20.
Desoxy-benzoin **192**, 217, 225, 239, 655, 779, 815, 817, 825.
— carminsäure 198.
— cholsäure 483.
— cinchonin 190.
— coffein 82, 235.
— fulminursäure 155.
— heteroxanthin 81, 235.
— theobromin 81, 235.
— veronal 235.
Desyl-acetophenon 701.
Di- s. a. Bi-.
Diacet-amino-benzoesäure 16.
— — phenazthioniumchlorid 70.
— anilid 475.
— bernsteinsäure-ester 89, 522, 630, 764.
Diacetin 486.
Diaceton-alkamin 45, 329.
— alkohol 466, 700.
— amin 789.
— hydroxylamin 791.
Diaceto-phenon 219.
Diacetyl 38, 47, 127, 217, 702, 730.
— adipinsäure-ester 660.
— anthrahydrochinon **222**.
— benzoingelb 535.
— bisoxalester 730.
— diaminostilben-disulfosäure 1037.
Diacetylen 813.
— dicarbonsäure 254, 631.
Diacetyl-glyoximperoxyd 152.
— indigo 91.
— indigweiß 220.
— jocarandin 530.
— leukothionin 70.
— osazon 86, 100.
— pentan 218.
— tetramethylen-dicarbonester 661.
— thioninchlorid 70.
Diacyl-naphthalin 218.
Diäthoxy-chlorpurin 305.
— purin 305.
Diäthyl-acetessigester 251.
— acrylsäure 758.
— amin 287, 327.
— amino-diphenylamin 105.
Diäthyl-anilin 725.
Diäthylendisulfid 166.
Diäthyl-hydrazin **327**.
— ketazin 355.
— keton 458, 974.
— — peroxyd 35.
— malonester 522.
— methylcarbinol 983.
— peroxyd 359.
— sulfat 508.
Dialin 303.
Dialkyl-anilinoxyde 146.
Diallyl 620.
— äther 455.
Dialursäure 210.
Diamino-adipinsäure 788.
— anthrachinon 60.
— anthrachryson 60.
— anthrarufin 60.
— arsenobenzol **370**.
— azobenzol 314.
— azodiphenyl 104.
— benzoesäure 313.
— benzophenon 130, 713.
— bernsteinsäure 290.
— capronsäure 789.
— desoxybenzoin 816.
— dibenzyl 599.
— diindyl 324.
— dimethyl-dianthrachinonyl 314.
— dioxy-quecksilber-diphenyl 324.
— diphenyl 628.
— — amin 315.
— — diselenid 366.
— — methan 475.
— dioxy-arsenobenzol 324, 370.
— — stibinobenzol 372.
— fluoran 195.
— hexan 290.
— hydrazobenzol 347.
— kresol 338.
— menthan 330.
— methylacridon 225.
— phenanthren 294.
— methylpyrimidin 306.
— phenazin 101.
— phenol 338.
— phenylarsinsäure 368.
— tolan 811, 816.
— triphenyl-carbinol **639**.
— — methan 708.
— valeriansäure 789.
Diamyläther 455.
Dianilino-chinon 100.
— — dianil 100.
— — monanil 100.
— — monimin 100.
Dianisyl-dihydro-anisazin 105.
— hydroxylamin 341.
— phenylacetonitril 309.

Dianisyl-phenylmethan **687**.
— sulfon 167.
Dianthracen 1034.
Dianthrachinonyle 228, 616, 628.
Dianthranol 227.
Dianthron 72, 90, 96, 227.
— diimin 96.
Dianthryl 227, 598, 611.
Diaphragmen (Elektrolyse) 876.
Diaryl-arsinsäure 173, 372.
— chlorarsine **173**.
— hydroxylamine 341.
— — N-oxyde 341.
— stickstoffoxyde 341.
Diastase **835** f.
Diazo-acetophenon 352.
— aminoverbindungen 351, 475.
— anthrachinone 628.
— anthranilsäure 358.
— benzil 160.
— benzolimid 156, 351, 823.
— benzol-phenylhydrazin 105.
— — säure **155**.
— — sulfat 627.
— campher 160, 352.
— essigester 351 f., 392, 443, 627, 800 ff., 823.
— hydrate 155.
— malonester 352.
— methan 352, 505 ff., **507**, **626** f., 800 ff., 823.
— — disulfosäure 352.
— naphthalin-disulfosäure 358.
— naphtholsulfosäure **440**.
Diazonium-salze 156, 350, 356 ff.
— propionester 160.
— toluolsulfosäure 357.
— verbindungen, aliph. 351.
Dibenzal-aceton 576, 694, 790, 797.
— diphenyl-hydrotetrazon 99.
Dibenz-arsinige Säure 369.
— arsinsäure 174, 369.
Dibenzenyl-azoxim 152.
— oxo-azoxim 151.
Dibenz-hydrazid 160.
— hydryl-anilin 289.
— — hydrazin 289.
Dibenzoyl-äthylen 1008.
— diamino-propionsäure 860.
— dimethylanilin 633.
— dinaphthyl 98.
— glyoxim 152, **340**.
— — peroxyd 152, 340.
— mannit **508**.
— methan 40, 654.
— perylen 647.
— phenylhydroxylamin 964.
— propan 218.
— pyren 98.
— styrol 1008.
Dibenzyl 87, 88, 104, 192, 217, 254, 299, 598, 644, 650.
— acetondicarbonester 522.
— äther 246, 455.
— amin 250, 287, 292, **355**, 413.
— dicarbonsäure 88, 590.
— dinitril 88.
— disulfoxyd 166.
— hydrazin 104, 159, 289, **328**.
— keton 207.
— methanphosphinsäure 367.
— nitrosamin 328.
— phenylhydrazin 84.
— tetrazon 105.
Dibiphenylen-äthan 258.
— äthylen **90**, 129, 226, 258, 309.
— bernsteinsäure-aldehyd 90.
Dibrom-acetaldehyd 819.
— aceton 819.
— acetophenon 819.
— acetoxy-benzylbromid 536.
— äthan 644.
— amino-benzoesäure 298.
— benzol 299, 359, **436**.
— — diazoniumsalze 359.
— benzoyl-phenyl-acetylen 1008.
— bernsteinsäure 299, 303, 764, 811, 858, 1000.
— — ester **494**, 614, 662 f.
— crotonsäure 818.
— cydobutan 435.
— dinitromethan 300.
— fumarsäure 818.
— — ester 303.
— hexahydro-terephthalsäure 301.
— indigo 604, 736, 1040.
— isatin 130.
— maleinsäure 818.
— — ester 303.
— phenetidin 359.
— phenetol 359.
— phenol 359.
— propionsäure 301, 303.
— propiophenon 303.
— propylamin 810.
— pyridin 78.
— terephthalsäure 13, 15.
— tetralin 303.
— toluylsäure 13.
— valeriansäure 301.
Dibutyl-chinon 575.
— hydrochinon 575.
— pyrogallol **654**.
— resorcin 574.
Dicamphyläthan 229.
Dicarbo-valerolactonsäure 10.
Dicetyl 620.
Dichinone 60, 66 f.
Dichinoyl-tetroxim 153.
Dichlor-aceton **41**, 779.

Dichlor-aceton-chlorid 619.
— amphinaphthochinon 72.
— anthracen 650.
— — disulfosäure 921.
— azobenzol 342.
— azoxybenzol 342.
— benzaldehyd 433, 709.
— benzol 906.
— bromnitrobenzol **344**.
— dinitrostilben **604**.
— diphenyl 599.
— essigsäure 968, 989.
— fluoran 195.
— hydrin 41.
— indigo **737**.
— isonicotinsäure 252.
— maleinsäure-anilid 234.
— nitro-anilin 64.
— — benzol 432.
— phenazin 347.
— — oxyd 347.
— phthalsäure-ester **488**.
— piperonal 40, 296.
— propionsäure 819.
— pulegenon 296.
— stilben 1000.
— — dichlorid **614**.
Dicumarketon 808.
Dicyan-dinaphthyl 601.
— perylen 601.
— stilben 89, 606.
Dicyclo-hexylamin 106, 276, 410, 416.
— pentadien 783, 1023.
Digallussäure **547**.
Diguajacyl-methan **689**.
Dihydro-anthracen 77, 87, 273, 981, 1024.
— anthranol 22, 236.
— benzaldehyd 31.
— benzanthron 224.
— benzoesäure 31.
— benzol 765.
— bianthron 981.
— brucin 283.
— camphen 194.
— carveol 213.
— carvon 262, 265, 759, 971, 987.
— carvylamin 292, 751.
— chinaldin 283.
— chinazoline 81.
— chinin 283.
— chinon 605.
— chinoxaline 81.
— cholesterin 189, 260.
— cinchonin 210, 283.
— cinchoninon 210.
— cinnamyliden-fluoren 472, 759.
— — malonester 297.
— cinnolin 81, 304.
— citral 261.
— codein 283, **413**.
Dihydro-collidin-dicarbonester 79, 282, **711**, 966, 997.
— cuminsäure 78.
— desoxycinchonin 190, 283.
— dimethylcinchomeronsäure-ester 282.
— dimethylindol 285.
— eugenol 259.
— flavanthrenhydrat 224.
— furan-dicarbonsäure 857.
— geraniol 261.
— indanthren 223.
— indol 285.
— ionol 265.
— isophorol **208**.
— isophoron 208, 265.
— limonen 256 f.
— lutidin-dicarbonester 282, 966.
— methylketol 83, 285.
— morphin 283.
— naphthalin 77, 260, 273, 747, 751.
— naphthoesäure 855.
— papaverin 862.
— phellandren 255.
— phenanthren 274.
— phenyl-lutidin-dicarbon-ester 282.
— phthalsäure 855.
— — dihydrobromid 301.
— phytol 260.
— pyranthridin 84.
— pyrazine 80.
— pyridazine 80.
— pyridine 79.
— pyrrol 284.
— resorcin 278.
— safrol 259.
— sorbinsäure 472.
— strychnin 283.
— tanaceten 256.
— terephthalsäure **280**, 301 f.
— — ester 77.
— terpinen 256.
— tetrazine 81.
— — dicarbonsäure 307.
— toluol 272, 751.
Dihydroxy-diamino-arseno-benzol 370.
Dihydro-xylol 74, 140.
— xylylsäure 268.
Diiso-amyl 620.
— — amin 355.
— — arsin 372.
— — idenazin 355.
— butyl 977.
— — äthylen 773.
— — carbinol 264, 414.
— — en 778.
— — keton 264.
— — — disulfosäure 777.
— hexyl 620.
— propyl-amin 290.
— — toluol 698.

Dijod-äther 782.
— indigo 736.
— naphthalin 616.
— purin 306.
— tyrosin 755.
— zimtsäure 818.
Diketo-apocamphersäure-ester 218.
— dihydrothionaphthen 37.
— diphenylpyrroline 823.
— hexamethylen 218, 278.
— hydrinden 39, 92, 720.
— pentamethylen-dicarbonester 729.
Diketoxim-peroxyde 151 f.
Dilitursäure 155.
Dimesityl 598.
Dimethoxy-benzophenon **647**.
— benzylcumaran 198.
— dihydro-isochinolin 143.
— diphenylmethan 685.
— stilben 1026.
Dimethyl-acetophenon 575, 654.
— acetylen 819.
— acrylsäure 779.
— — ester 199, 247, 269.
— adipinsäure 120.
— äthyl-benzol 75.
— — carbinol 783, 983.
— äthylen-glykol 47, 201, 217, 1004.
— äthyl-methan 310.
— allen 757, 809.
— allyl-phenylammonium-jodid 311.
— amino-alkohol 311.
— — benzaldehyd 703, 708.
— — benzaldoxim 332.
— — benzoesäure 633.
— — benzophenon 227, 611, 642, 717.
— — chinolin 85.
— — cyclooctan 286.
— — methylsuccinyl 311 f.
— — pentan 286.
— — phenyl-arsinsäure 171.
— — — glyoxylsäure 633.
— — — trichlor-äthylalkohol 710.
— — — phopshinsäure 172.
— — propylbenzol 311.
— anilin 146, 311, 330, 424, 457, 584, 607, 633, 641, 675, 707 ff., 724, 727.
— — sulfosäure 677 f.
— — oxyd 146, 330.
— anthrachinon 223.
— arsin 172, 371, 373.
— atoxyl 171.
— benzochinon 66.
— bernsteinsäure 118, 140, 248, 613, 735.
— biacriden 226.
— butadien 750.
— butandiol 248.
— carbonat 998.
— chinit 192.
— chinogen 702.
Dimethyl-chinolin 721.
— cyanbernsteinsäure-ester 667.
— cyclohexan 231, 274, 399, 436, 471.
— cyclohexanon-carbonsäure 800.
— cyclo-hexenon 76, 231, 777, 790, 800.
— — propan 470.
— diacetonamin 45.
— diacetylen 93, 631, 809, 816, 818.
— diamino-azoxybenzol 344.
— — ditolyl-dichlorphenyl-methan 709.
— — oxazon 102.
— dianthrachinonyl **628**.
— dibenzyl 88 f.
— dibutyltetrazon 104.
— dicyclopentyl 272.
— dihydro-resorcin 138.
— dioxy-dihydro-phenanthren 219.
— — glutarsäure 849.
— diphenol-methan **689**.
— diphenyl-osotetrazin **85**.
— — tetrazon 104.
— dipropylglykol 211.
— fulven 260.
— fumarsäure 755, 767.
— furazan 18, 19.
— glutarsäure 138.
— glycidsäure-ester 199.
— granatanin 286.
— heptan 264.
— hexamethylen 192, 295.
— hydrazin 328.
— indol 713.
— — carbonsäure 725.
— jodmethyl-pyrrolidin-ammonium-jodid 306.
— ketol 217.
— ketopyrimidin 681.
— methylen-cyanessigester **706**.
— — dicyanessigester **706**.
— naphthalin 15.
— naphthochinon 134.
— naphthylamin 675.
— nitramin 328.
— octanol 201.
— — säurelacton 51.
— oxybenzylalkohol 6.
— oxypurin **81**.
— pentamethylen 272, 295.
— phenanthrenchinon 650.
— phenazthioniumchlorid 70.
— phenylendiamin 325.
— phenyl-oxäthyl-ammonium-jodid 311.
— piperidin 286.
— pyrazin 80.
— pyridazincarbonester 80.
— stilben 598.
— styrol 258.
— sulfat 495 ff., **508**.
— tetrahydro-iso-chinolinium-chlorid 311.
— tricarballylsäure 118, 126.

Dimethyl-zimtsäure 1013.
Dinaphtho-chinonanil 96.
— fluoren 191.
Dinaphthol 94, **608**.
— methan **686**.
Dinaphthyl 93, 98, 594, 598, 602, 606.
— dihydrochinon 229, 611.
Dinaphthylenoxyd 93, 602.
Dinaphthylmethan 191, 679.
Dinatriumverbindungen von Olefinen 783.
Dinitro-äthan-kalium 1034.
— anthrachinon 336.
— arsenobenzol 368 f.
— azobenzol 103, 104, 158, 314, 344, 348.
— azoxybenzol 103, 314, 342, 344, 348.
— benzalanilin 1018.
— benzaldehyd 9, 326, 736, 1017.
— benzoesäure 313 f., 325, 335.
— benzole 148, 152, 155, 313, 319, 325, 341, 344, 425, 432, 964.
— benzoyl-glycerin-jod-hydrin 548.
— butan 332.
— chlorbenzol 432.
— chlorstilben 1019 f.
— dekan 332.
— diacetyl-brenzkatechin 516.
— dibenzyldisulfosäure 88.
— dihydrobenzol 341.
— dioxy-arsenobenzol 371.
— — diphenyl 94.
— — — methan 683, **685**.
— — quecksilberdiphenyl 324.
— diphenol 607.
— diphenyl 343, **615**, **628**.
— — diacetylen **631**.
— — diselenid 366.
— — disulfid 344, 365 f.
— — methan 678.
— fluoran 195.
— hydrazobenzol 158, 314, 348.
— hydrofluoransäure 195.
— indigo 736.
— mesitylen 332.
— methan 300.
— naphthalin 432.
— naphthol 154.
— nitroso-benzoesäure 1017.
— nonan 333.
— pentan 332.
— phenol 57.
— phenyl-arsinoxyd 370.
— — arsinsäure 370.
— phenylendiamin 341.
— phenylhydroxylamin 335.
— phthalsäure 15.
— propan 154, 333.
Dinitroso-benzol 339.
— diindyl 324.
— dioxy-dihydro-indigo 143.
Dinitro-stilben 313, 580, **636**, **680**, 820.
Dinitro-stilben-disulfosäure 88, 128.
— styrol **681**, 797.
— tetramethyl-äthylen 786.
— thiodiphenylamin 365.
— tolan 315, 325, 1019 f.
— toluol 117 f., 313, 557, 580, 680.
— xylol 74.
— zimtsäure-ester 820.
Dioktyl-acetessigester **657**.
Dioxy-aceton **47**, 421.
— — oxim 150, 189, 291.
— acetophenon 716.
— anhydro-ecgoninester 515.
— anthrahydrochinon 223.
— amino-anthrachinon **336**.
— anthrachinon 58.
— anthranol 224.
— apocamphersäure-ester 218.
— benzaldehyd 56, 703.
— benzol-methyläther-carbo-methoxy-carbonsäure **506**.
— — arsinsäure 56.
— benzophenon **716**.
— bianthrachinonyl 95.
— buttersäure 106.
— citronellsäure 986.
— diamino-arsenobenzol 370 f.
— — dimethyldiarsin 372.
— — ditolylmethan 726.
— dibenzalaceton 695.
— dihydrocampholensäure 110.
— dihydro-methylheptenon 112.
— dimethyl-heptamethylen 218.
— dinaphthyl-dichinon 58.
— — methan 687.
— diphenyl 57, 71, 94, 196, 600.
— — amin 341.
— — disulfid 365.
— — methandicarbonsäure **706**.
— ditolu-acridin 726.
— fettsäuren 118.
— fumarsäure 106.
— hydrozimtsäure 108.
— isopropylamin 291.
— korksäure 122.
— maleinsäure 50, 123.
— methyl-isopropyl-adipinsäure 139.
— naphthacenchinon 61, 92, 236.
— naphthalin 72.
— naphthochinon 236.
— phenanthren 117.
— phenylglyoxim 26.
— sebacinsäure 122.
— stilben 73.
— styrol 778.
— terephthalsäureester 77.
— valeriansäure 106.
— weinsäure 50, 290.
Dipenten 74, 257, 745, 749, 758.
— chlorhydrat 392.

Dipenten-nitrosat **785**.
Diphenazon 347.
Diphenochinon 71, 95, 221.
— dichlordiimin 72.
— diimin 104.
— tetramethyl-diimonium-sulfat 72, 97.
Diphenol 221, **607**.
— äthan 587, 686.
Diphensäure 58, 127, 135, 980, 988.
Diphenyl 93, 98, 197, 273, 358, **593** ff., 615, 627, 650, 724.
— aceton 1021.
— acrylsäure 761.
— adipinsäure-ester 266.
— äthan 397, 678.
— äther 87, 452 f., 455, 598, 905.
— äthylen 258, 767, 774, 779.
— — diamin 863.
— — thioharnstoff 168.
— amin 197, 452, 594.
— — azobenzolsulfosäure 353.
— — orange 354.
— amino-osotriazol 86.
— anthranilsäure **453**.
— arsin 173, 372.
— — chlorür 372.
— — säure 173, 372.
— benzidin 72.
— benzol 593.
— bernsteinsäure 784.
— — nitril 89, 800.
— binaphthon 95.
— biphenyl 93, 598.
— bispyrazol 238.
— bispyrazolon 238.
— butadien 254, 260, 765, 776, 1008.
— butan 254.
— buttersäure 806.
— carbonsäure 96, 650.
— chinomethan 225.
— chinon-diimin 69.
— diacetylen 92, 254.
— dianthron 90.
— diazomethan 352.
— dichloräthan 300.
— dihydro-pyrazin 80.
— — pyridazin-carbonester 80.
— — tetrazin 81.
— dinitro -äthan 776.
— — äthylalkohol 774.
— — äthylen 774.
— — butan 228.
— — methan 154, 327, 333.
— dioxy-pentamethylen 218.
— diselenide 162 f., 168, 366.
— disulfhydrat 362.
— disulfid 365 f.
— disulfoxyd 365.
— ditellurid 168, 366.
Diphenylen-äthylen 611.
Diphenylen-chloressigester 614.
— diazomethan **161**, 352.
— glykolsäure 196, 674.
— methan 93.
— phenylmethan 670.
— oxyd 87, 93, 455, 598.
Diphenyl-essigsäure 194 f.
— fulgid 1033.
— glutardialdehyd 805.
— glyoxalinsulfhydrat 164.
— glyoxalon 238, 285.
— harnstoff 633.
— hydantoin 238.
— hydrazin 104.
— hydroxylamin 150.
Diphenylin 349.
Diphenyl-indon 308.
— itaconsäure 579.
— kakodyloxyd 173.
— methan 191, **231**, 352, 449, 593, 602, 606, 638, **639**, 645, 669, 908.
— — carbonsäure 191.
— — dicarbonsäure 233.
— methyl-amin 327, 352.
— — malonester 802.
— nitroäthylalkohol 774.
— nitroäthylen 774.
— octadion 263.
— octatetraën 1008.
— osotetrazin 86.
— oxäthylamin 291.
— phosphin 172, 372.
— phosphinige Säure 172, 372.
— phosphinsäure 172, 372.
— phosphorchlorür 172, 372.
— propionsäure **683**.
— propiophenon 806.
— pyrazin 80.
— pyrazol 238.
— pyrazolin 793.
— pyrazolon 238.
— pyridin 237.
— pyridondicarbonsäure 237.
— pyrimidon 823.
— stibin-oxyd 173.
— — säure 173.
— stickstoff-oxyd 150.
— sulfid 364.
— sulfinsäure 360.
— sulfon 364.
— sulfosäure 361.
— sulfoxyd 364.
— tauro-carbaminsäure 168.
— tetrazin 81.
— thiodibenzylaceton 797.
— thioharnstoff **466**.
— tolylmethan 587, **670**.
— trichloräthan 300.
— triketon **89**, 40.
— truxan 232.

Diphenyl-truxan-diol 232.
— truxon 232.
— valerolacton 805.
Diphthalyl 228, 246, 611, **720**.
— lactonsäure 246.
— säure 135 f.
Dipicolinsäure-malonester 558.
Dipiperidyl 229, 282.
Dipropargyl 809.
Dipropyl-amin 248, 430.
Dipropylenoxyd-quecksilbersalze 782.
Dipropyl-hydroxylamin 147.
— keton 458.
— methylcarbinol 983.
Dipseudocumenol 94.
Dipyridyl 594.
Dipyrogalloläther 95.
Diselenide 167, 365 f.
Diseleno-salicylsäure 366.
Distearyl-glycerin **547**.
Distilben 1024, 1034.
Disulfamid-benzoesäure 15.
Disulfide 162, 167, 363, 365.
Disulfon-sulfide 167, 169.
Disulfoxyde 167, 365.
Diselenide 167, 365.
Ditetradecyl-bernsteinsäure 613.
Dithiënyl **93**, 614.
Dithio-acetanilid 1032.
— dilactylsäure 857.
— essigsäure 162.
— säuren 162.
— salicylsäure 365 f.
— xanthylen 226, 611.
Dithymol 94, 609.
— äthan 587, 686.
Dithymyl-trichloräthan 685.
Ditoluolsulfosäure-methylamino-diphenyl 616.
Ditolyl 87, 598, 615, 650.
— carbinol 210.
— diamino-dinaphthyl 97.
— hydroxylamin 150.
— keton **647**.
— methan **679**.
— sulfon 357.
— stickstoffoxyd 150.
— toluchinon-diimin 70.
Divanillin 554, 609.
Divinyl 595.
Dixanthoxoniumsalz 227.
Dixanthylen 226, 611.
Dixylyl-disulfon 169.
Dodecyl-alkohol 200.
— en 749.
Dodekahydro-benzylanilin 281.
— triphenylen 701.
Doebnersche Synthese 85.
Dokosylalkohol 260.
Doppelbindungen, Sprengung 127, 807.
Doppelbindungen konjugierte 259, 268. 765 f.
Dulcit 25, 425.
Durochinon 702.
Durol 275, 1001.
Duryl-durochinon-diimid 67.
— säure 16, 121.
Dypnon 701, 791.

Ecgonin 519, 529, 752.
— säureester 529, 545.
Eisen, asymmetr. Komplexsalze 865 f.
Eisessig, für Hydrierung 410.
Elaidin-alkohol 247.
— säure 269, 474, 771, 793, 806.
Elarson 820.
Elektro-osmose und -phorese 892.
Emeraldin 69.
Emulsin **839**.
Enneaheptit 676.
Enterokinase 831.
Enthalogenierungen 248 ff.
Eosin 1042.
Epidibromhydrin 810.
Ereptase **831**.
Erucasäure 107, 254, 268, 471, 762, 770, 810.
Erucylalkohol 260.
Erythren 601.
Erythrit 25, 502.
Erythronsäure 121, 125.
Erythrose 25, 124.
Erythrosin 922.
Erythrulose 46, 47.
Essigester 297, 352, **484**, 499, 521, 533, 542, 968.
Essigsäure 29, 117 ff., 137 f., 989.
— anhydrid 443.
Ester, Reduktion **247**.
Esterasen 492, **834**.
Etardsche Reaktion 6, 36.
Eugenol 94, 129, 471, 759.
Euglobulin 901.
Euterpin 75.

Farbstoffe (Belichtung) 976.
Fehlings Lösung 48.
Fenchon 972.
Fentonsche Reaktion 25, 46, 48, 50, 56.
Ferricyankalium 45.
Fettspaltung, enzymatische 835.
Fibrinogen **832**.
Filterpresse, elektro-osmotische 894.
Flavanthren 98, 224, 236.
Flavanthrin 224, 236.
Flavopurpurin 59, 224.
Fluoran 195, 359.
Fluordibenzyl 599.
Fluoren 36, 87, 90, 275, 309, 352, 593, 634.
— alkohol **210**, 670.

Fluoren-carbonsäure 196, 233.
— chinolin 36, 85.
— ol 41, **210**.
— on 36, 40f., 129, 156, 210, 225, 611, 690.
— — hydrazon 160, 289.
— — oxim 294.
Fluorescein 195, 583, **719**, 1041.
Fluorescin 195.
Fluorocyclen 90.
Fluortoluol 599.
Formaldehyd 21, 116, 127, 240, 420, 430, 672f., 675f., 684ff., 798f., 812, 959f., 965, 981, 985, 998, 1001, 1024.
— brenztraubensäure-lacton **677**.
— sulfoxylate 354, 360.
Formamid 910, 973, 1001.
Formamidin-disulfid 163.
Formazyl-benzol 86.
— methylketon 356.
— phenylhydrazid 355.
— wasserstoff 355.
Formiate **907**, 909.
Formimidchlorid 451.
Formyl-amino-methyl-äthyl-essigsäure858.
— — phenylessigsäure 859.
— — phenylpropionsäure 859.
— essigester 728.
— fluoren 90.
— glyoxylsäure 49.
— isoleucin 859.
— leucin **852**f., 859.
— phenyl-methyl-amino-essigsäure 859.
— valin 858.
Friedel - Craftsche Reaktion 446, 560, 642f.
Friedländers Chinolin-synthese 710.
— Indigo-synthese 736.
Fructose 46, 202, 871, 909, 969.
— carbonsäure 193, 242.
Fuchsin 130, 426, 608.
Fuchson 225.
Fulgide 1033.
Fulminursäure 155.
Fulvene 259.
Fumarsäure 106, 108, 254, 268, 303, 424, 473, 764, 775, 787, 792, 796, 801, 804, 811, 887, 891, 989, 992, 995, 1000, 1009f.
— ester 443, 614, 788.
Furalpäonol 286.
Furan(e) 399, 417.
Furazandicarbonsäure 19.
Furazane 340f.
Furfur-acrylsäure 1011.
— alkohol 285.
— ol 285.
Furil 49, 217, 468.
Furoin 49, 217.
Furoxane 151ff., 340f.
Gärkraft v. Dauerhefe **841**.
Galactoarabinose 124.
Galactonsäure 32, 124f., 242, 857.
— amid 125.
Galactose 25, 28, 32, 48, 425, 840, 868, 871.
Galactoson 48.
Gallacetophenon 232.
Gallussäure 517, 718.
Gattermannsche Aldehydsynthese 648.
Gelatine, elektro-osmotische Reinigung 900.
Gentisin-aldehyd 58.
— säure 985.
Geraniol 21, 201, 260, 429, 764, 775, 798.
— oxyde 113.
Geraniumsäure **32**.
— nitril 32.
Gerben, elektro-osmotische Beschleunigung 902.
Glucal 113, 302.
Gluconsäure 32, **33**, 124f., 192, 242, 995.
— amid 125.
Glucosaminsäure 33, 193.
Glucosazon 48.
Glucose 28, 202, 423, 498, 504, 871, 909, 984.
Glucoson 202, 984.
Glutaconsäure-ester 805.
Glutaminsäure 123f., 849, 872, 995.
Glutardialdoxim 332.
Glutarsäure 193, 491, 993.
— anhydrid 246.
— ester 729.
Glutin 412.
Glyceride (Belichtung) 969.
Glycerin 25, 109, 421, 424, 425, 486, 503, 723, 756, 900, 921, 983.
— aldehyd 25, 125, 421, 425.
— — acetal 112.
— chlorhydrin 297.
— ester, Umesterung der, 538f., 547f.
— nitrit 539.
— phosphorsäure **510**.
— säure **27**, 121, 125, 871, 990, 995.
— salicylin **544**.
Glycerose 984.
Glycidsäure-ester 638.
Glycidverbbindungen 199.
Glycinanhydrid 235.
Glykocholsäure 559.
Glykokoll 421, 559, 850, 995.
— ester 243, 351, **486**.
Glykol 424.
— aldehyd 25, 50, 125, 202, 424, 985, 1024.
— diacetat 538, 541.
— e 109ff., 247.
— id 749, 989.
— jodhydrin 782.

Glykol-säure 27, 31, 121, 249, 749, 756, 886, 968, 989.
— — ester 241, 248, 444.
— — — nitrat 509.
Glyoxal **6**, 31, 111, 202, 985, 1024.
— in-oxyd 341.
— on-glykol 108.
Glyoxim 145.
— peroxyd-dicarbonester 151.
Glyoxylsäure 18, 23, 27, 131, 201, 241, 421, 765, 968, 989.
— ester **241**.
— — hydrazon 352.
— phenylhydrazon 84, 289.
— semicarbazon 289.
Granatal 265.
Grignardsche Reaktion 57, 191, 244, 296.
Guajacol 587, 689.
Guanidin 794ff., 823, 907.
Guanin 235.
Gulonsäure 124.
— lacton 849.
Gummi arabicum 412.
Guvacolin 515.

Haemase **846**.
Haematoxylin 528.
Hagemanns Ester 265.
Halbwattlampen 920.
— Goerz U. V. Lampe 954.
Halogen-anisol 356.
— benzole 157, 356.
— phenazine 300.
— purine 305.
— pyridincarbonsäure 304.
— styrole 299.
— verbindungen, Reduktion 294.
Harnsäure 235, 423, 886.
— glykol 108.
Harnstoff 165, 423, 794ff., 823.
— chlorid 447, 652.
Hefe-endotryptase 831.
— preßsaft **840**.
Helianthron 96. 228.
Helicin 867.
Heliotropin 1032.
Hemipinsäure 29ff.
Hepta-chloranthrachinon 433.
— chlorpropan 446.
— decylsäure 143f.
— methylenimin 234.
Heptan 157, 206.
Heptanal 983.
Heptanaphthencarbonsäure 251.
Heptensäure 754.
Heptin 817, 820.
— chlorarsinsäure 820.
Hepto-lacton 193.
Heptyl-acetat 772.
Heptyl-äther 745, 749.
— alkohol 200f., 983.
— bromid 749.
— en 749, 768.
— — aldehyd 970.
— methyl-ketoxim 291.
— säure **29**, 762.
Heteroxanthin 235.
Hexabrom-azobenzol 158.
— benzol 435, 1000.
— hydrazobenzol 158.
Hexa-chlor-äthan 617.
— — benzol 998.
— — methylcarbonat 998.
— — propylen 446.
— — stilbenchinon 73.
— contan 618.
— decan **251**.
— decyl-alkohol 200.
— — amin 250.
— diën 765.
— hydro-acetanilid 276.
— — aminobenzoesäure 279.
— — anilin 322, 410.
— — anthracen 273.
— — anthranilsäure 279, 515.
— — benzaldehyd 181.
— — benzoesäure 193, 269, **278**f., 428.
— — — ester 247.
— — benzole 78ff., **274**, 277, 618.
— — benzophenon 281.
— — benzylalkohol 247.
— — carbazol 274.
— — chinolinsäure 283.
— — cinchomeronsäure 283.
— — cymol 399.
— — flavanthrenhydrat 224.
— — isophthalsäure 281.
— — mellithsäure 78.
— — mesitylen 272.
— — nicotinsäure **417**.
— — oxybenzoesäure 278.
— — phenol s. Cyclohexanol.
— — phenylacetaldehyd 281.
— — phloroglucin 278.
— — phthalid 281.
— — phthalsäure 281, 855.
— — pseudocumenol 278.
— — pseudocumol 74.
— — terephthalsäure 280, 301, 1002.
— — — ester 77, 280.
— — toluol 277.
— — toluylsäure 278, 281.
— — xylol 251.
— methoxydiphenylamin 105.
— methyl-äthan 620.
— — benzol 16, 310.
— methylen 295.
— — bromid 618.
— — imin 234.

Hexa-methylen-tetramin 287.
— methyl-p-leukanilin **195**, 591, 727.
— — — sulfosäure **677**.
— — — oxyd 146.
— — p-rosanilin-chlorid 724.
— — rosanilin 710.
— — triamino-dibenzoyl-benzol 633.
Hexan 157, 251, 255, 272, 1000.
— diol 217, 248.
— ol 771.
— on 815.
Hexa-oxy-anthrachinon 60, 718.
— — diphenyl 605.
— — triphenylpropan 725.
— phenyltetrazan 105.
Hexin 815.
Hexite 25, 202.
Hexonsäure 124f., 192.
Hexyl-alkohol 248.
— en 768, 1005.
— — aldehyd 240, 970.
— — säure 240.
— erythrit 109.
— hydrazin 157.
Hippursäure-ester **501**.
Histidin 123, 872.
Hofmannscher Abbau 114.
Homo-asparaginsäure 849.
— betain 126.
— brenzcatechin 58.
— fenchonsäure 272.
— phthalimid 237.
— phthalsäure 141, 230, 980.
— piperonyl-aldehyd 129, 291.
— — amin 291.
— salicyl-aldehyd 677.
— — säure 16.
— terpenoyl-ameisensäure 126.
— terpenylsäure 126.
— vanillinaldehyd 129.
— veratroyl-oxy-homoveratrylamin 209.
Hordenin 230.
Hydantoin 165.
Hydracetyl-aceton 694.
Hydracryl-aldehyd 774.
— säure 772.
Hydrastinin 24, 29, 30, 79.
Hydratropa-aldehyd 779.
Hydrazin-essigsäure 351.
Hydrazin(e) 156, 322, 327f., 350, 792ff., 822.
— carbonester 160.
— harnstoff 329.
— o-essigsäure 289, 328, 351.
Hydrazi-propionester 160.
Hydrazo-anisol **347**.
— benzoesäure-ester 347.
— benzol 158, 326, **347**f., 354, 883f.
— dicarbonamid 159, 349, 795.
— dicarbonester 159.
Hydrazo-dimethylanilin 348.
— diphenylmethan 347.
— formoxim 153, 333.
— isobuttersäure-nitril 160.
— methan 159, 348.
Hydrazone 286ff., 352, 444.
Hydrazonpropionester 160.
Hydrazo-toluol 347.
— triphenylmethan 159.
— verbindungen 157ff., 347f., 352, 354.
Hydrierung, n. Fokin-Willstätter 406f.
— n. Ipatiew 402, 908.
— n. Paal 412.
— n. Sabatier-Senderens 493.
— Skita 413.
Hydrindamin 751.
Hydrindenglykol 141.
Hydrindene 232.
Hydrindon 317.
Hydrindo-naphthen-dicarbonsäure 663.
Hydro-benzamid 287.
— benzoin 192, **202**f., 217, **225**, 612, 1004, 1006.
— — o-dialdehyd 203.
— bornylen-carbonsäure 297.
— chinin 418.
— chinon 56, 58f., 65, 117, 218, **221**, 605, 632, 636, 689, 879, 976.
— — carbonsäure 56.
— — dimethyläther 647.
— cinnamyliden-malonsäure 129.
— cotarnin 683.
— cuminaldehyd 332.
— di-cumarin 1031.
— ecgonidinamid 116.
— fluoransäure 195.
— hydrastinin 24, 79.
— indol 83, 285.
— muconsäure 254, 267.
— phenazine 82.
— piperinsäure 268.
— resorcin 698.
— sorbinsäure 267f.
— sulfit N. F. 354.
— uracile 81, 235, 794.
Hydroxamsäure 34ff., 145, 156.
Hydroxylamin 789ff., 822.
— benzoesäure 335.
— benzolsulfosäure 335.
— e 144, 149, 329, 331f.
Hydroxylamino-acet-anilid 339.
— acetophenon 153.
— anthrachinon 336.
— azoxybenzol 337.
— benzylalkohol 153.
— diacrylsäure-ester 790.
— isobuttersäure-nitril 149.
— isobutylglykol 150, **332**.
— menthon 334.
— säuren 330.

Hydroxylamino-triacetyl-isobutyl-glycerin 331.
Hydrozimt-aldehyd 240, 261f., **414**f.
— alkohol 262, 416.
— o-carbonsäure 141.
— säure 129, 254, 266, 270, 299, **415**, 418.
Hydurilsäure 89.
Hyoscyamin 475, 528.
Hypochlorit 176, s. a. unterchlorige Säure.
Hyraldit A. 354.

Idozuckersäure 108.
Imidazol-acetaldehyd 123.
— e 164, 285.
— yl-mercaptan 164.
Imino-dibuttersäure 788, 860, 1002.
— dipropionsäure 1003.
— fluoren 294.
Indamine 71, 225.
Indandione 232.
Indanon 696.
Indanthren 82, 102, 220, 223, 236.
— gelb 98.
Indazol 305.
Inden 141, 751, 980.
— essigsäure 259.
Indenigo 92.
Indigo 84, **90**f., 130, 143, 219, 228, 603f., 612, 695, 733, 1004, 1019, 1040.
— diimin 91.
— sulfosäure 91, 220.
Indigweiß **219**.
Indikan 1040.
Indoanilin 71.
Indogenide 683.
Indol 91, **196**, 237, 285, 399, 428, 605, 1032.
— carbonsäure 121, 725.
— derivate 725 (Synthese).
Indophenole 70, 225, 341.
— N-oxyde 341.
Indoxanthinsäure-ester 108.
Indoxyl 40, 90, 196, 228, 603, 683.
— s. -ester 108.
— schwefelsäure 509.
Inosit 47.
Invertase **838**f.
Invertzucker 969.
Isäthionsäure 164.
Isatin 37, 40, **130**, 468, 703.
Isatin 37, 40, **130**, 468, 703.
— anil 40, 288.
— anilid 228.
— chlorid 228, 612.
— leukoanil 288.
Isato-malonitril 703.
Isatoxim 37.
Iso-acetophoron 140.
— äthin-diphthalid 92, 236.
— amyl-aceton 265.
— — äther 1006.
Iso amyl-alkohol 16, 123, 201, 771.
— — amin 28, 355.
— — anilin 349.
— — benzol 230.
— — bromid 620.
— — cumarsäure 1014.
— — en 907.
— — iden-aceton **694**.
— — jodid 745, 812.
— — methylketon 232.
— — phosphinsäure 170.
— — sulfoxyd 166.
— apiol 110, 129, 258.
— azotate 155.
— borneol 42, 194, 430, 473.
— bornylacetat **462**, **773**.
— bornylmethyläther 462.
Isobutan 295.
Isobutenyl-kresyl-keton 791, 793, 795.
— phenyl-keton 793.
Iso-buttersäure 26, 31, 114, 118f.
— butyl-acetaldoxim 333.
— — aldehyd 985.
— — alkohol 26, 31, 201, 672, 675, 746f., 983.
— — amin 291.
— — aminotoluol 357.
— — bromid 469f., 769.
— — chlorid **745**.
— — cumarsäure 1014.
— — en 460f., 670, 745f., 749, 763, 769, 772, 782.
— — — glykol 31, 109, 1004.
— — cyanid 124.
— — iden-methylamin 288.
— — isobutylen 670.
— — jodid 745.
— — methylamin 288.
— — methylketon-sulfosäure 777.
— — phenol 672.
— — phenylketon 230.
— — propyl-äthylmethyl-ammonium-chlorid 872.
— — toluol 357.
— butyraldehyd 20ff., 31, 122f., 201, 676.
— — oxim 291, 333.
— — phenylhydrazon 290.
— butyronitril 290.
— camphan 231, 909.
— campher säure 475.
— camphoronsäure 232.
— caprolacton 10, 53.
— carbostyril 237.
— chinolin 79, 143, 237, 283.
— copellidin 862.
— crotonsäure 764.
— — ozonid 131.
— dialursäure 61.
— diaminofluoran 359
— diazobenzol 340.

Iso-diazotate 19, 133, 358.
— dibrombernsteinsäure 303.
— dinaphthyl 594, 602.
— diphenyl-oxäthylamin 867.
— durylsäure 12.
— eugenol 129, 258, 471.
— — ozonid 310.
— geraniolen 75.
— geronsäure 120.
— heptan 232.
— hetpin 812.
— hexyl-alkohol 200.
— — bromid 620.
— hydrobenzoin 203, 226, 849.
— lauronolsäure 120.
— leucin 872.
— methylheptenon 794.
— naphtazarin-chinon 66.
— nicotinsäure 252.
— nitramin-fettsäure 328.
— nitrile 176.
— nitroso-aceton 152.
— — acetophenon 152, 293.
— — benzylacetophenon 39.
— — benzylcyanid 333.
— — campher 39, 293.
— — cyanessigester 155.
— — hydrindon 39.
— — indol 292.
— — ketone, Reduktion 293, 417.
— — malonester 38.
— — methyl-äthylketon 38.
— — — chinolylketon 294.
— — phenyl-äthylketon 293.
— — — essigester 38.
— — — indol 291.
— — pyrazolone 155.
— — verbindungen 155, 339.
— nitroverbindungen 155f.
— octin 733.
— pelletierin 20.
— pentan-dihalogenide 745.
— — sulfosäure 166.
— phoron 265, 580, 699, **700**.
— phthal-aldehyd 8, 31.
— — säure 249, 979.
Isopren 462, 601, 745f., 752, 757, 825.
Isopropenyl-glykolsäure 856.
Isopropyl-acetessigester 264.
— acetylen 809.
— äthylalkohol 247.
— äthylen 470, 745f., 756, 771.
— — glykol 109.
— alkohol 207f., 214, 886, 889, 908, 983, 1004.
— alkyl-carbinole 854.
— amin 154, 189, 290.
— bromid 469f.
— heptanolsäure-lacton 51.
— hexanol 213.
Isopropyl-hexenon 213.
— jodid 978.
— malonamidsäure 856.
— phenyl-glykolsäure 857.
— — keton 212.
— — pinakon 212.
— pyridin 282.
— toluol 617.
Iso-pulegol 986.
— pulegon 758.
— saccharinsäure 124.
— safrol 110, 258, 759, 922, 1031.
— — glykol 110.
— serin 995.
— stilben 254, 308, 473.
— terpinolen 256.
— tropylamin 116.
— valeraldehyd 21, 123, 240, 676, 691, 698.
— valeriansäure 123, 240, 733.
— — ester 269.
Isoxadiazol-oxyde 151f., 340.
Isoxazole 822.
Isoxazolone 822.
Isoxime 234.
Iso-zimtsäure 413.
Itaconsäure 579, 775.
— ester 1025.
Itamalsäure-ester 204.

Jod-äthyl 295.
— — pyridin 307.
— allylen 813.
— anilin 616.
— behensäure 770.
— benzoesäure 175.
— benzol 175, 452f., 615, 981.
— buttersäure 297.
— coniin 307.
— gorgosäure 755.
— hexamethylen 295.
— hydrine **779**.
— isochinolin 142.
— lepidin 304.
Jodidchlorid-chloräthylen 818.
Jod-monobromid 766.
— nitrobenzaldehyd 736.
Jodo-benzoesäure 175.
— benzol 175, **176**.
— form 23, 300, 618, **889**, 978.
— phenylarsinsäure 175.
Jodoso-benzoesäure 175.
— benzol 175f.
— terephtalsäure 175.
Jod-palmitinsäure 613.
— phenyl-acetylen 814.
— — arsenjodür 369.
— — arsinsäure 175, 369.
— phtalsäure 142.
— propionsäure 297, 613, 616.

Jod-propionsäure-ester 485, 527.
— purin 305.
— salicylsäure 298.
— stearinsäure 770.
— thiophen 614.
— thioxen 305.
— toluol 615.
— toluylsäure-ester 616.
— trichloräthan 818.
— trichlorid 766.
— wasser, Belichtung, 972.
— wasserstoff 188, 964.
— xylol 616.
— zahl **766**.
Jonen 75.
Jonon 265, 579, 696.
Juglon 58.

Kaffeesäure 775.
Kairolin 311.
Kakodyl 173, 371, 373.
— bromid 369.
— chlorid 369.
— jodid 369.
— oxyd 173.
— säure 173, 371, 373.
Kalium-acetat 890.
— äthylsulfat 496.
— cyanat **176**.
— permangant 11.
Katalase 846.
Kathodenmaterial, Elektrolyse 880.
Kermessäure 198.
Kerzenlicht 932.
Ketazine 355.
Ketene 806.
Ketimine 401.
Keto-aldehyde 47f.
— basen 43ff.
— behensäure 816.
— hexamethylen-imin 234.
— hydrochinaldin 337.
— isocamphoronsäure 126, 216, 232.
Ketone, Entstehung 36, 41.
— Oxydation 51, 119.
— Reduktion 231, 397, 410.
— ungesättigte Addition von OH 112.
— ungesättigte, Hydrierung 262, 414.
Ketonfarbstoffe 219.
Ketonsäuren, Entstehung 49.
— Oxydation 126.
— Ester 449.
— Reduktion 216, 218, 232.
Keto-pentanol 35.
Ketopinsäure 42, 138.
Ketosen **47**, 202.
Keto-stearinsäure 816.
— tetramethyl-pyrrolidin 116, 291.
Ketoxime 149ff., 154f.
Kilianische Mischung 41.
Knallgas-coulometer 874.
Knallquecksilber 653.
Kohlenwasserstoffe, a. Alkoholen 746.
— a. Carbonsäure 251.
— a. Chinonen 236.
— a. Hydrazinen 156.
— a. Ketonen 230, 397, 410.
— Hydrierung 255, 272, 399, 411.
Kobalt, asymmetr. Komplexsalze 865f.
Kohlehydrate, Belichtung 969.
Kohlendioxyd, Belichtung 959.
Kohlenoxyd, 421, 434, 456, 910, 957, 966, 977, 998, 1001.
Kolophonium 1042.
Kondensationsmittel 737ff.
Kongorot **97**.
Konowalowsche Reaktion 155.
Kontaktgifte (Katalyse) 389, 409.
Kontaktträger 396, 408.
Koprosterin 473.
Korksäure 119, 248, 254, 891.
— dialdehyd 122.
Kresol 206, 299, 687, 984.
— methyläther 206, 687.
Kresorcin 206.
Kresotinsäure 673.
Kresylphtalide 191.
Krokonsäure 65.
Krystall-ponceau 354.
— violett 130, 195, **724**.
Kupfer-acetatlösung 49.
— bronze 567.
— coulometer 875.
— lösung, alkal. 48.
— pulver **567**.
— katalysator 400.
— wasserstoff 358.

Laccase 844.
Lactacidase **842**.
Lactal 302.
Lactame 196, 233.
Lactime 196, 233.
Lactobionsäure 32, 124.
Lactone 51, 245.
Laevulin-aldehyd 131.
— säure 119, 216f., 676, 704, 972, 987, 990.
— — hydrazon 290.
Laudanosin 863.
Laurin-aldehyd 200, 240.
— säure 119.
Lauthsches Violett 103, 225.
Lebertran 271.
Leim, elektro-osmotische Reinigung 900.
Leinöl 531.
Lepidin 304f.
Leucin 123, 515, 852, 872, 995.
— ester 514.
Leukanilin 356.
Leukaurin 225.

Leuko-anile 288.
— basen 54f., 195, 219f., 225, 673f.
— carbindigo 220.
— halogenindigo 220.
— indamine 225.
— indophenole 225.
— indigo **219**.
— malachitgrün 54, 225, 641, **707**.
— methylenblau 225.
Leukonsäure-pentoxim 65.
Leuko-oxazine 225.
— patentblau 55.
— phenazine 225.
— piaurin 688.
— rosolsäure 225.
— thiazine 225.
Licht, polarisiertes 936.
Lichtdurchlässigkeit 935f.
Lichtfiltersysteme 933ff.
Limonen 35, 74, 138, 206, 255f., 300, 403, 764.
— chlorhydrat 392.
— dioxyd 113.
— monoxyd 113.
— nitrosochlorid 761, **785**.
— ol 35.
Limonetrit 110.
Linalool 194, 798.
Linaloolen 194.
Linolsäure 772.
— ester **485**.
Lipasen 530, **834**.
Lupetidin 862.
Luteolin 533.
Lutidin-dicarbonester 966.
— halogenindazol 305.
Lutidyl-alkin 282.
— disulfid 365.
— mercaptan 163.
Lysalbinsäure 412.
Lyxose 124f.
Lyxuronsäure-amid 125.

Magnesium-permanganat 11.
Malachitgrün 55, 195, 225, 584, **641**, 707, 1043.
Maleinsäure 56, 108, 134, 254, 268, 425, 473, 775, 787, 792, 796, 801, 891, 992, 995, 1009f.
— anhydrid 764.
— ester 788.
Malonitril 703.
Malonsäure 123, 129, 563, 992.
— ester **493**, 521, 630, 662ff., 803f., 824.
— — säure 734.
Maltase **838**.
Maltobionsäure 32.
Maltose **837**, 969.
Malzamylase 837.
Malzstärke, Verzuckerung **836**.
Mandelsäure 40, 856, 868f., 871, 964.
— nitril 250, s. a. Benzaldehyd-cyanhydrin.
— — pentaacetyl-glucosid **498**.
Mannit 25, 46, 202, 425, 503, 909, 984.
— hexaacetat 541.
— hexen 771.
Mannonsäure 22, **25**, 113, **242**, 425, 871, 984.
Mannozuckersäure 28.
Margarinsäure 118.
Markownikowsche Regel 768.
Maurein 102.
Meconin 23, 30.
Meldolas Blau 102.
Melilotsäure 266.
Mellithsäure-ester **489**, **505**.
Mellophansäure 78.
Mendiussche Reaktion 250.
Menthadiën 256.
Menthan 157, 191, 231, 257, 909.
Menthatriën 256.
Menthen 157, 256f., 403, 747, 750, 798.
— glykol 110.
Menthenon 76.
Menthol 43, 75, 208, 747, 750, 868.
— glucuronsäure 995.
Menthon **48**, 51, 75, 139, 208, 392, 970, 986.
Menthonylamin 772.
Menthyl-amin 852f.
— chlorid 157.
— hydrazin 157, 867.
— xanthogensäure-ester 750.
Mercaptan(e) 161ff., **361**, 365, 797ff., 820f.
Mercaptide 365.
Mercaptozimtsäure 163.
Mesaconsäure 303, 473, 775, 1010.
Mesidin 675.
Mesitol 6.
Mesitonsäure-nitril 800.
Mesityl-äthylcarbinol 190.
— aldehyd 9.
— en 272, 310, 598, 699, **700**, 980, 999.
— — carbonsäure-ester 505.
— — säure 980.
— säure 12.
Mesityloxyd 213, 264, 464, 699, **700**, 774, 789, 791, 793f., 807, 987.
— oxalester 764.
Mesityl-glykol 112.
Meso-benzdianthron 96, 98, 228.
— naphthodianthron 96, 98, 228.
— weinsäure 108.
Mesoxalsäure 37, 216.
— ester 38, 40, 241.
— — hydrazon 352.
— halbaldehyd 123.
Metasaccharin 28.
Metastyrol 1034.
Methacrylsäure 266, 753, 754.

Methan 295, 300, 601, 965, 998.
— azobenzol 159.
Metho-äthenylbenzol 778.
— äthyl-heptanonolid 139.
Methovinyl-benzoesäure 980.
— benzol 749.
Methoxy-acenaphten-chinon 651.
— acetatquecksilber-hydrozimtsäure-ester 783.
— acetophenon **41**.
— benzoesäure 17, 198, 249, 677.
— benzophenon **41**.
— benzhydrol 41.
— benzoylacrylsäure 780.
— benzoylphenylacetylen 821.
— benzylalkohol 249.
— chinolylmethyl-carbinol 215.
— dimethylamino-diphenylamin 105.
— diphenyläthan 259.
— hydratropa-aldehyd 760.
Methoxyl-bernsteinsäure 857.
— essigester **494**.
Methoxy-mandelsäure 856.
— — nitril 113.
— naphthoësäure-ester 496.
— nitrostyrol 292, **681**.
— nitrobenzylalkohol 27.
— oxyhydrozimtsäure 199.
— phenyl-acetaldoxim 292.
— — äthylamin 292.
— — isocrotonsäure 780.
— — methylcarbinol 41.
— piperonyl-acrylsäure 198.
— zimtsäure 755, 1013.
— — ester 820.
Methyl-acetessigester 205.
— acridon 45 f., 226.
— adipinsäure 986.
— — halbaldehyd-acetal 111.
— äpfelsäure 10, 53.
— äthyl-acetaldehyd 201.
— — acrolein 32, 261 f., 698, 805.
— — acrylsäure 32.
— — äthylen 746 f., 771.
— — allylalkohol 262.
— — cyclohexan 399.
— — essigsäure 297.
— — heptan 251.
— — keton 208, 701, 970, 987, 1003.
— — phenylaminoxyd 864.
— — pyridin 307.
Methylal 678 f., 685.
Methyl-alkohol 116, 420, 890, 981.
— alkyl-carbinole 871.
— allylanilinoxyd 146.
— allylcarbinol 109.
— allylphenylhydroxylamin 146.
— amin 115, 250, 287.
— amino-acetobrenzkatechin 26, 214.
Methyl-amino-nitrobenzol 344.
Methyl-amyl-äther 462.
— — alkohol 671.
— — keton 118, 817.
— anilin 287 f., 329, 457, 675.
— anthracen 650, 679.
— anthrachinon 8, 15, 357, 605.
— anthranil 336 f.
— anthranilsäure 1040.
— arsin 170, 371.
— — oxyd 170.
— — säure 170, 369 f.
— asparaginsäure-ester 788.
— azaurolsäure 153.
— benzalacetophenon 701.
— benzal-bisacetessigester **705**.
— benzaldehyd 6.
— benz-imidazol 189.
— — isoxazol 337.
— benzylcarbinol 854.
— bernsteinsäure 855.
— butan 255.
— buten 812.
— butenol 812.
— — methyläther 462.
— butinol 812.
— buttersäure 266.
— butyl-carbinol **207**, 854.
— — essigsäure 193.
— — hydrazin 328.
— — keton 207.
— — nitramin 328.
— capronitril 250.
— capronsäure 970.
— chavicol 110, 759.
— chinolon 45 f.
— chlorarsin 369.
— cinnamyliden-essigsäure 995.
— cinnamylketon 695.
— cumaranon 297.
— cumarin-chinon 66, 221.
— — säure 1013.
— cumarsäure 1026.
— cyclo-butan 471.
— — hexan 157, 471.
— — hexanolcarbonsäure 279.
— — hexanole 277.
— — hexanon 205, 265, 277, 464, 808, 970, 987.
— — hexenon 112, 264, 791.
— — hexylhydrazin 157.
— — hexylidenessigsäure 851, 855.
— — pentan 471, 907.
— — triose 112.
— daphnetin 221.
— dichlor-glykolsäure-ester 460.
— — styrol 304, 619.
— dihydro-acridin 46.
— — indol 312.
— diphenylamin 675.

Methyl-diphenylmethan 598.
Methylen-bisacetyl-aceton 697.
— blau 103, 225, 921 f.
— campher 263.
— chlorid 300.
— dianilin 475.
— digallussäure **705**.
— dioxystyrol 1032.
— grün 225.
— jodid 300.
Methyl-eugenol 110, 759, 1031.
— furan 285.
— galactosid **840**.
— glutarsäure 140, 988.
— glyoxal 26, 207.
— glyoximperoxyd-carbon-ester 152.
— granatonin **44**.
— heptan 251.
— — on 264, 983.
— heptenol 213.
— heptenon 213, 264 f., 464, **694**, 807, 987.
— — ozonid 131.
— heptylketon 119.
— hexadiën 750.
— hexamethylen 272, 295.
— hexan 251.
— hexanon 140, 702.
— hexenol 750.
— hexylenaldehyd 970.
— hexylketon 815.
— hexylsäure 986.
— hydratropa-aldehyd 36.
— hydrazin 352.
— hydrindon 141.
— hydrouracil **794**.
— hydroxylamin 331.
— hydrozimtaldehyd 240.
— indol 64, 285, 712 f., 725, 1032.
— isobutyl-carbinol 213, 264.
— - keton 264, 987.
— iso-chinolon 45.
— — eugenol 1031.
— — hexyljodid 295.
— - pelletierin 20.
— - phtalsäure 12.
— - propylcarbinol 208.
— - propyl-cyclohexan 257.
— - — cyclohexenon-oxyaminoxim 330.
— - pulegol-acetat 750.
— jodid 978.
— jodpurin 306.
— ketol **83**, 142, 712 f., 725, **726**.
— ketone, Abbau 119.
— kumarketon 695.
— malonester 521, 664.
— — säure 735.
— menthadiën 750.
— methylamino-hexanon 215.
— naphtyl-carbinol 855.
— nitramin 155.
Methyl-nitrat 963.
— nitrit 963.
— nonylketon 119, 232.
— orange 354.
Methylo-tannin 525.
Methyl-oxalsäure 968.
— oxy-aldehydo-benzyl-alkohol **677**.
— — dihydro-acridin 46.
— — — chinolin 46.
— — — pyridin 46.
— — glutarsäure 53.
— — purin 81.
— pentamethylen 272.
— pentan 264, 761.
— pentanon 808.
— pentensäure 754, 757.
— phaeophorbid **540**.
— phenmorpholin 318.
— phenyl-äthylcarbinol 854.
— — carbinol 208, 411.
— — hydrazin 159, 328.
— — nitrosamin 328 f.
— — osotriazol 18.
— — triketon 40.
— phosphin 170.
— — säure 170.
— phosphorsäuren 510.
— picolidyl-acetaldehyd 22.
— piperidin 20, 147.
— — oxyd **147**.
— piperidyl-acetaldehyd 22.
— propyl-acetaldehyd 261 f.
— — carbinol 285.
— — keton 211, 218, 290, 660, 701, 816.
— pseudoisatin 64.
— purin 306.
— pyridiniumverbindungen 45.
— pyridon 45 f., 427.
— pyrimidin 311.
— pyrrodiazol 133.
— pyrroldiessigester 285.
— pyrrolidin **233**, 752.
— — carbonsäure 515.
— — diessigester 285.
— pyrrolidon 233.
— pyrrolidyl-acet-aldehyd 22.
— — methylketon 45.
— — aceton 45.
— stilben 1000.
— styrol 312.
— sulfat 999.
— tetrahydro-chinolin 46, 234.
— — papaverin 863.
— tetramethylen-diamin 752.
— — glykol 248.
— thiophen 238.
— toluidin 288, 399, 428, 709.
— tolylanthrachinon 223.
— tolylbuttersäure 267.
— trioxyanthrachinon 198.

Methyl-valero-lacton 754, 757.
— vanillin 986.
— violett 424.
— zimtsäure 120, 789 f., 797, 1013.
Michlers Keton 227, 231, 611, **623**.
Milchsäure 27, 117, 132, 192, 850, 856, 871, 989, 995 f.
— aldehydacetal 207.
— ester 485, 490, 533.
Mondlicht 927.
Monobenzoyl-glycerin **503**.
Monobrom-tropan-brom-methylat 307.
— xylolsulfosäure 298.
Monochlor-diphenylsulfid 364.
Mononitro-anthrachinon 336.
— oxyanthrachinon 197.
Monopalmityl-glycerin **503**.
Morphin 425, 852.
— oxyd 147.
Morpholin 782.
Muconsäure 108, 788.
Myristin-aldehyd 240.
— säure 131, 143.
— — ester 247.
Myricin 524.
Myricylalkohol 189, 524.
Myrtenal 206.

Naphtacen 236.
Naphtaldehyd 240.
Naphtalin 77, 134, 236, 273, 426, 432, 594 f., 606, 679, 910, 981.
— aldehyd 241.
— carbonsäure 241.
— dicarbonsäure 15, 135, 910.
— diazo-oxyd **440**.
— disulfosäure 168 f., 358, 362.
— sulfosäure **362**, 677, 905.
— sulfosäure-disulfide 162.
— trisulfosäure 169, 362.
Naphtalsäure 141, 281.
— anhydrid 587.
Naphtanthracen 237.
Napht-anthrachinon 135, 237.
— azarin 236.
— azin 101.
— — disulfosäure 101.
Naphtetrazol 136.
Naphthionsäure 324, 354, 362.
Naphto chinolin 85, 136.
— chinon-dioximperoxyd 152.
— chinone 62, 65, 221, 229, 427, 611.
Naphtoësäuren 650.
Naphtoë-thriamid 367.
Naphto-furoxane 153.
— hydrochinon 222, 229.
Naphtol-aldehyd 241.
— benzylamin 863.
— carbonsäure 241.
— disulfosäure 362.
Naphtol(e) 56, 362, 435, 608, 684, 686, 715, **906**.
— methyläther 601, 651.
— sulfosäure 362.
Naphtoyl-benzoesäure 233, 281, 586.
Naphtriazol 164.
Naphtriazolyl-mercaptan 164.
Naphtylamin 101, 276, 362, 588, 675.
— sulfosäure 362.
Naphtylendiamin 277.
Naphtyl-hexylcarbinol 855.
— hydroxylamin 149, 335.
— methyläther 588.
— methylamin 367.
— nitromethylpyrazolon 324.
— phenylketon 450, 568.
Narcotin 683.
Natriumäthylat **577** f.
Natrium-amalgam **200**.
— ammonium-tartrat 848.
— carbid 812.
— disulfid 315.
— hydrosulfit **219**.
— methylat **577** f.
— staub **578**.
— sulfhydrat 314.
— thiosulfat 973.
— toluolsulfochlor-amid 124.
Neotruxinsäure 474.
Nernstlampe 930.
Nerol 764.
Nickel 269, **395**.
— suboxyd 394.
Nicotin 83.
— säure 17, **282**, 304, **417**.
— — ester 487.
Nicotyrin 83.
Nigranilin 69.
Nipecotinsäure **282** f., **417**.
Nitramine 155, 327.
Nitranilin(e) 400, 425, 475, 964.
— arsinsäure 320, 368.
Nitrate, Belichtung 961.
Nitrene 289.
Nitrile 28, 250.
Nitrite, Belichtung 961.
Nitro-acetale 327.
— acetanilid 319, 339.
— acetophenon 336 f.
— acetyl-cumaron 324.
— äthan 327, 681.
— äthylalkohol 748.
— äthylen 748, 792.
— äthylnitrat 774.
— aldehydrazone 332.
— alkohole 327.
— amino-benzoesäure 314.
— — diphenyl 132.
— — phenylarsinsäure 320, 357, 368.

Nitro-amino-verbindungen aus Dinitroverbindungen 313.
— amylen 774.
— anethol 317.
— anilin 148, **318**, 325 f., 338, 452, 628, s. a. Nitranilin.
— anisaldehyd 27.
— anisaldoxim 1015.
— anisol 345.
— anissäure 27.
— anthracen 797.
— anthrachinone 326.
— — sulfosäure 314, 336.
— azoverbindungen 351.
— azoxybenzol 336.
— benzal-aceton 695.
— — acetophenon 199, 1004, 1019.
— — anilin **24**, 1018.
— — bromid 127.
— — cyanacetamid **703**.
Nitrobenzaldehyd(e) **7**, **8**, 23, 24, 38 ff., 127 f., **128**, 204, 242, 321, 324, 336, 340, 423, 558, 584, 680, 681, 688, 692, 695, 703, 708, 710, 964, 986, 1015.
— cyanhydrin 1019.
— sulfosäure 128.
Nitro-benzal-desoxybenzoine 1009.
— benzaldoxim 1014.
— benzalmalonsäure 337.
— — ester 1000.
— benzamid 344.
— benzoesäure 12 ff., 29, 129, 132, 249, 324, 338, 344, 423, 986.
— benzol 13, 148, 154, 312 ff., 334, 338, 342 f., **347**, 358, 400, 413, 417 f., 433, 435, 723, 882 f., 963, 979.
— — sulfinsäure 360.
— — sulfochlorid 360.
— benzonitril 318.
— benzoyl-aceton 337.
— — ameisensäure 19, 320.
— — chlorid 242.
— — prolin 859.
— — serin 859.
— benzylalkohol 6, 204, 321, 339, 344, 518, 887, 984, 1018.
— benzylchlorid 636, 645.
— benzylcyanid 559.
— bernsteinsäure-ester 154.
— brenzkatechin 58.
— brombenzol 299, 435.
— bromnitrostyrol 797.
— butan 148, 154.
— campher 861.
— carbazol 324.
— carboxäthyl-chlorstilben 1019.
— chinolin 85, 338.
— chlor-benzalanilin 1018.
— — benzol 342, 432, 433.
— — phenol 57.
Nitro-chlor-toluol 432.
— cinnamyl-ameisensäure **737**.
— cumarin 768.
— cumaron 317, 797.
— cumarsäure 1017.
— cyan-acetamid 155.
— — chlorstilben 1020.
— — essigester 155.
— cyclohexan 156.
— cytosin 321.
— diamino-xylol 358.
— dibrom-zimtsäure 818.
— dihydro-phenazin 81.
— dimethylamino-benzhydrol **710**.
— dimethylanilin 154, 335, 338, 342.
— diphenyl-amin 452.
— — methan 36, 347, 572, 645.
— — thioharnstoff 465.
— formaldehydrazon 332.
— guanidin 340.
— halogenbenzole 342.
— hexamethylen 332.
— hexylen 333.
— hydrochinon 58.
— hydroxylamino-anthrachinon 336.
— hydroxylaminsäure 34.
— inden 317.
— isobutylen 333.
— isobutyl-glykol 332, 671.
— — glycerin 331, 671.
— isochinolin 142.
— isophtalsäure 16, 343.
— jodbenzoesäure 175.
— jodosobenzoesäure 175.
— kresole 57, 673.
— kresotinsäure-ester **489**.
Nitrolamine 787.
Nitrolsäuren 333, 346.
Nitro-malonaldehyd 692, 698.
— mandelsäure 49, 193, 337.
— mercaptane 363, 366.
— mesidin 314.
— methan 331, 576, 681, 720.
— methoxy-benzaldehyd 29.
— methyl-äthylacetonitril 150.
— — benzoesäure 16.
— — indazol 318.
— — salicylsäure 29.
— methylenphtalid 720.
— naphtalin 797, 964.
— — disulfosäure 1016.
— — sulfosäure 338.
— naphtol 57, 154, 323.
Nitrone 339.
Nitro-nitroso-benzol 148, 341.
— — toluol 148.
— — methylanilin 329.
— — tetrahydrochinolin 329.
— octan 332.
— olefine 786.

Nitro-oxy-benzoesäure 129, 325.
— — chinolin 57.
— — phenylarsinsäure 370.
— — phenylstibinsäure 372.
— — zimtsäure 129.
— paraffine 148, 327, 670, 681, 805.
— pentan 148, 154.
— phellandren 317, 332.
— phenazin 81.
— phenetol 342 f., 685.
— phenol 57, 148, 154, 314, 323 ff., 340, 400, 425, 607, 673, 685, 698, 984, 1041.
— — arsinsäure 324.
— — toluolsulfonsäure-ester 335.
— phenoxyaceton 318.
— phenyl-acetaldehyd 116.
— — acetylen 631, 818.
— — arsenoxyd 1020.
— — arsinige Säure 369.
— — arsinsäure 323, 357, 368 f.
— — benzoylglycid 199.
— — brenztraubensäure 126.
— — chlorarsin 369.
— — diamino-tolyl-methan **708**.
— — disulfid 365.
— — en-diamin 313.
— — essigsäure 126, 337, 704.
— — glyoxylsäure 337.
— — hydrazin 350.
— phenyl-isatogen **1019**.
— — milchsäure-methylketon 337, 695, **736**, 1018.
— — nitrosamin-natrium 628.
— — propiolsäure 321, 337, 733, 818.
— — senföl 465.
— — stibinsäure 371.
— — tetrabrom-äthan 818.
— — zimtsäure 704.
— phtalanil 324.
— phtalsäure 135, 142, 325.
— piperonal 340, 1017.
— propylalkohol **671**.
— pyrazolone 155.
— rhodanbenzol 366.
— saligenin-methyläther **673**.
Nitrosamine 322, 327, 329, 475.
Nitrosate 784 ff.
Nitrosite 784 ff.
Nitroso-alkylaniline 19.
— allylphenol 320.
— anilin(e) 148, 475.
— anisol 148.
— anthrachinonsulfosäure 149.
— benzaldehyd 339.
— benzanilid 1018.
— benzoesäure 148 f., 340, 995, **1016**, 1019.
— benzol **148**, 149, 325, 339.
— benzylalkohol 339.
— bernsteinsäure-ester 154.
— butan 148, 154.
Nitroso-chlorbenzanilid 1018.
— chloride 784 ff.
— diäthylamin 327.
— dialkylharnstoff 329.
— dimethyl-anilin 325 f., 342, 581.
— — isoxazol 325.
— guanidin 340.
— hexahydro-chinolin 860.
— isobuttersäure-nitril 149.
— isopropylaceton 150.
— ketone, Red. 411.
Nitrosolsäuren 150.
Nitroso-menthon 334.
— methylanilin 1021.
— methyl-anthranilsäure 14, 19.
— — urethan 507, **626**.
— naphtol 149, 154, 324.
— — disulfosäure 1016.
— naphtylhydroxyl-amin-ammonium 1041.
— nitrobenzoesäure 1017.
— octan 149.
— pentan 148, 154.
— phenole 154, 314, 324.
— phenyl-arsinsäure 1020.
— — hydroxylamin-ammonium 1041.
— piperidin 322.
— piperonylsäure 1017.
— propionester 154, 315, 324.
— pyrazolone 155.
— terephtal-aldehydsäure 1017.
— tetrahydro-chinolin 329.
— toluol 147, 887.
— triacetyl-isobutyl-glycerin 149.
— urethan 340.
— verbindungen 148, 154, 339 f., 342.
Nitrosoxime 150.
Nitro-stilben 321, 682.
— — carbonsäure 704.
— styrole 228, 333, 576, 581, **681** ff., 797.
— styroldicyanid **703**.
— sulfobenzoesäure 14.
— terephtalaldehyd 1017 f.
— tetrahydrochinolin 329.
— tetramethyl-diphenyl 93.
— thiophenol 365.
— toluidine 313, 338.
— toluol 6, 7, 338, 343 f., 423, 557, 964, 979, 1019.
— trimethylenglykol 323.
— triphenylmethan **680**.
— uracil 317.
— urethan 340.
— vanillin 688.
— verbindungen aus Anilin 147.
— — aus Nitrosoverbindungen 154.
— — Red. zu Aminen 312 ff.
— — Red. zu Hydroxylaminen 331, 338.
— — Red. zu Nitrosoverbindungen 339 f.
— — Red. zu Oximen 331 f.

Nitro-verbindungen Red. zu Azoxyverbindungen 341 f.
— — Red. zu Azoverbindungen 345 f.
— xylidin 356.
xylol 338, 345, 356, 358.
— zimtaldehyd 1018.
— zimtsäure 128, 320, 763, 767, 796, 1013.
Nonadecylsäure 144.
Nonaldoxim 333.
Nonansäure 762.
Nonyl-aldehyd **181**, 240, 310.
— amin 250, 333.
— methyl-carbinol 747.
— — ketoxim 291.
— säure 127.
Nopinon 122.
Nopinsäure 122.
Norcarandicarbonsäure-ester **627**.
Noreksantalal 117.
Norpin-aldehydsäure 122.
— säure **118**, 121.
Norscopolin 19.
Nortropan 19, 307.
Nortropidin 19, 307.
Nortropinon 44.

Octa-chlor-acridon 433.
— — xanthon 433.
— decylalkohol 260.
— diinsäure 254.
Octan 255.
Octandiol 248.
Octo-hydroanthracen 274.
— methoxyl-diphenyl-binaphthon 95.
— methyl-tetramino-tetraphenyl-äthylen 227, 611.
— naphten 251.
— nitril 28.
Octyl-acetessigester **657**.
— alkohol 247, 278, 868, 983.
— amin 28.
— cyanid 250.
— en 749.
— — oxyd 113.
— hydrazin 157.
— jodid 657.
— methyl-äthylen 747.
Ölsäure 131, 247, 267, 269 f., 474, 770, 771, 775, 793, 806, 990.
— ozonid **131**, 310.
Önanthol 29, 200, 206, 240.
Önanthsäure 29, 240, 970.
Önanthyliden 808.
Oleinalkohol 247, 260.
Olivenöl 271.
Opiansäure 23, 29, 30, 683, 688, 1002.
Orange II, IV, 353.
Orcin 632.
Orthoameisenester 591, 727.
Orthothio-ameisensäure-phenyl-ester 167.
Osazone 48, 86, 99.
Osmium 421.
— tetroxyd 422.
Osmose-Maschine 894.
Osone 48, 202.
Osotetrazine 85 f.
Osotriazolcarbonsäure 133.
Oxalate 600.
Oxalessigester 207, 216, 530, 728, 765, 824.
— phenylhydrazon 822.
Oxal-essigsäure **50**.
— ester 241, **482**, 535, 542, 730 f.
— — säurechlorid 460.
— säure 27, 141, 241, 421, 423, 425, 607, 765, 886 f., 890, 966, 968, 990.
Oxalyl-anthranilsäure 142.
— bromid 652.
— chlorid 634, 649 ff.
— diaceton 731.
Oxanilsäure-ester 250.
Oxanthron (Oxanthranol) 49, 57, 222.
— acetat 57.
Oxazaurolsäure 333.
Oxazine 102.
Oximperoxyde 150 ff.
Oxindigo 91.
Oxindol 37, 237.
Oxy-acetophenon 232.
— äthylbuttersäure 753.
— aldehyde 30, 33, 241, 424.
— aldehydo-benzylalkohol 677.
— — triphenylcarbinol 674.
— — triphenylessigsäure 674.
— amino-anthrachinon-sulfosäure **336**.
— — carvoxim 790.
— — hydrozimtsäure 330.
— — isobutylglycerin 149.
— — phenazin 101.
— — octan 332.
— — oxime 330.
— — phenylpropionsäure **789**.
— anthrachinon 95, 197, 719.
— anthrahydrochinon 223.
— anthrapurpurin 61.
— apo-camphansäure 42.
— — safranon 359.
— azo-benzol 133, 353 f., 964.
— — naphthalin 1020.
Oxy-benzal-anilin 287.
— benzaldehyd 56, 117, 425, 635 f.
— benzal-diacetophenon 576, 697.
— — indanon **697**.
— benzosäure 16 ff., 26, 30, 431, 636, 706, 985.
— benzoyl-glukose **542**.
— benzylalkohol 30, 203, **245**, **672**.
— buttersäure 772, 856.
— — ester 410, 790.
— carvotanaceton 111.
— chinaldinoxyd 337.

Oxy-chlorpropion-acetal 780.
— chrysazin 60.
— cumarin 56.
— cuminsäure 16.
— cyclohexanon 110, 421.
— cymol 259.
Oxydasen 843 f.
Oxydationsmittel (Übersicht) 177.
Oxy-diamino-pyrimidin 321.
— dibenzyl 258, 312.
— dihydrobasen 45 ff.
— dihydrozimtalkohol 247.
— dimethyl-tricarballylsäure-lacton 118.
— dioxindol 337.
— diphenyl 600.
— — äthan 309.
— — äthylen 259, 309.
— — bromäthylen 1007.
— — essigsäure 309, 583.
— — — lacton 239.
— — methan 672.
— — — carbonsäure 191.
— — propan 312.
— dipropylamin 772.
— fettsäure aus Paraffinen 144.
— flavopurpurin 61.
— fluorone 685.
— furfurol 62.
— hexamethylen-carbonsäure 193.
— homopinsäure 216.
— hydrastinin 29 ff.
— hydro-benzoin 203.
— — chinin 685.
— — chinoncarbonsäure 56.
— — menthonylamin 772.
— isobuttersäure 31, 52, 753.
— isobutyr-aldehyd 31.
— — amid 1003.
— iso-camphoronsäure 216, 232.
— — capronsäure 856.
— — carbostyril 92.
— — chinopyridin 116.
— — phtalsäure 16, 33.
— — propyl-benzoesäure 52 f., 980.
— — — piperidin 282.
— — valeriansäure 122.
— juglon 58.
— ketone, Red. 192, 225.
— — Entst. 217.
— lactone 107.
— lepidin 234.
— mandelsäure 232.
— margarinsäure 123.
— mesitylalkohol 686.
— mesitylen-aldehyd 9.
— — säure 16.
— methyl-benzoesäure 528.
— — buttersäure 753.
— — diphenylmethan-carbonsäure 191.
— methylen-aceton 701.
Oxy-methylen-campher 205.
— — cyclohexanon 205.
— — bernsteinsäure 204.
— — ketone 204, 591.
— — phenylessigester 204.
— — verbindungen 417 (Red.).
— methyl-pentonsäure 121.
— — perimidin 248.
— naphthochinon 58.
— naphthoësäure 34, 279, 496.
— nitrobenzyldiphenyl-maleid 774.
— nitrobenzylphtalimidin 774.
— önanthylsäure 52.
— pentanon 35.
— perylen 602.
— phenyl-acetaldehyd 123.
— — arsinsäure 370.
— — dithymolmethan 688.
— — fluoren-carbonsäure 674.
— — essigsäure 193, 232, 239, 317.
— — phthalide 583, 688.
— — propionsäure 857.
— — pyridazin-carbonester 132.
— phthalimidin 246.
— phthalid 191, 582.
— pinsäure 117, 122.
— piperidin 282.
— — dicarbonsäure 215, 282.
— prolin 859.
— propansulfosaures Kalium 775.
— propionsäure 116, 665.
— pseudocumylalkohol 673.
— säuren → Ketosäuren 49.
— — Abbau 121.
— — Red. 241.
— — a. Ketonsäuren 216.
— stearinsäuren 118, 771.
— suberancarbonsäure 122.
— terephtalsäure 16.
— tetrolsäure 818.
— thionaphten 92, 196, 604, 683.
— thymol 266.
— toluyl-aldehyde 636.
— — säure 278.
— trimethyl-cyclohexan 278.
— triphenyl-carbinol 674.
— — essigsäure 674.
— — methan 194, 225.
— uracil 61, 317.
— valeriansäure 754.
— — ester 490.
— — lacton 246.
Ozon 784, 958, 974, 1038.
Ozonide 128, 130, 310.
Ozonidspaltung 765.

Palladinierung 408.
Palladium, Fällung durch Acetylen 814.
— bariumsulfat als Katalysator 270.
— calciumcarbonat als Katalysator 270, 299

Palladium-lösung, kolloidale **271**, **412**.
— schwarz **280**, **407**.
Palmitin-aldehyd 123, 200, 240.
— säure 26, 127, 131, 143, 251, 749, 890.
— — ester **484**.
Palmito-laurin **504**.
— nitril 250.
Pankreas-amylase **837**.
Papaverin 683.
Paraffine, Oxyd. z. Fetts. 143.
— a. Alkoholen 188.
— a. Halogenverbindungen 296.
Paraformaldehyd 678.
Paraglobuline 901.
Paraldehyd 6, 678f, 685f.
Pararosanilin 54, 195, 608.
Patentblau 55.
Pelargonsäure 107, 126, **131**, 240.
Pelletierin 206.
Penta-acetyl-digallussäure 547.
— — galloyl-glucose 508.
— — glucose 498, 543.
— benzoyl-glucose 543.
— brom-aceton 1001.
— — dehydrothymol 299.
— — naphtol **435**.
— butyryl-glucose **504**.
— decyl-aldehyd 123.
— — säure 118, 144.
— digalloyl-glucose 517f.
— erythrit 663, 676.
— galloyl-glucose **530**.
— glycerin 667.
— glykol **676**.
— methoxy-chinonanil 106.
— methyl-äthylbromid 620.
— — benzol 16, 1001.
— — cyclopentenol 761.
— — diphenylmethan 93.
— methylen-diamin 250.
— — dicarbonsäure 1002.
Pentan 230.
— diol 247.
— ol 208.
— olon 217.
— triolon 124.
Penta-oxyanthrachinon 60.
— pentaacetyl-digalloyl-glucose **504**, 540.
— triacetylgalloyl-glucose **504**.
— triakontanol 208.
— trigalloyl-glucose 526.
Pentenol 750.
Pentenon 799.
Pentensäure 268, 754.
Pentenyl-glycerin 109.
Pentit 25.
Pentosen 25, 124, 425.
Pentylamin 290.
Peptase **828**.
Peptone (Belichtung) 969.
Per-chloräthan 978.
— chlorbenzoyl-benzoesäure 133.
Peressigsäure 29.
Perkinsche Synthese 704.
Perhydro-fluoren 275.
— indol 285.
— naphtyl-phenyl-methan-carbonsäure 233.
— phenanthren 273.
Perilla-aldehyd 206.
Perimidin-carbonester 248.
Peroxydasen **844**f.
Peroxyde v. Hydrazonen 113.
— v. Dioximen 150ff.
Persulfate 88.
Perylen 98, **602**, 616, 647.
Phaeophytin 540.
Phellandren 76, 140, 255, 785.
— nitrit 332.
Phenacetin 276, 416.
Phenacyl-trimethyl-ammonium-bromid 214.
Phenäthyl-amin 367.
— dimethylamin 312.
— trimethyl-ammonium-chlorid 311.
Phenanthren 87, 135, 273, 594f., 723, 774.
— chinon 62, 127, 222, 224, 468, 602, 980, 988.
— — dioxim 294.
— hydrochinon 222, 224.
— tetrahydrür 273.
Phenanthridin 61, 237, 423.
Phenanthridon 61, 237, 423.
Phenanthrolaldehyd 117.
Phenazin-diarsinsäure 101.
— e 101, 225, 229.
Phenazon-monoxyd 343f., 347.
Phenaz-oxoniumsalze 70.
— thioniumverbindungen 70.
Phenetidin 354, 416.
Phenetol 356.
Phenol 395, 399, 410, 423, 583, 587, 607, 672, 686ff., 716ff., 725, **905**, 984.
Phenoläther 648, 651.
Phenolaldehyde 33, 451.
Phenole a. Kohlenwasserstoffen 56f.
— Oxydation zu Chinonen 64.
— a. hydroaromat. Ketonen 76.
— → Diphenylderivate 94.
— Hydrierung 277f.
Phenol-anthrachinon **690**.
— glucuronsäure 995.
— ketone 451.
— naphtalein 586.
— phtalein 195, **719**.
— schwefelsaures Kalium **508**.
Phenoxazine 70.
Phenoxy-benzalaceton 261.
— fumarsäure-ester 821.

Phenoxy-zimtsäure 120.
— — ester 821.
Phenyl-acetaldehyd 6, 9, 88, 116, 200, 240, 242, 416, 429, 983, 1025, 1034.
— — acetat 117, 204.
— — hydrazon 244.
— — oxim 333.
— acetamid 248.
— aceton-methylamin 214.
— acetothiamid 367.
— acetyl-acetophenon **729**.
— acetylen 253f., 732, 809, 813f., 817f., 819f.
— äthoxytriazol-carbonsäure-ester **493**.
— äthoxyzimtsäure-nitril 767.
— äthyl-alkohol 200, 204, 247f., 249, **416**, 429, 983.
— — amin 145, 148, 250, 852, 862, 868.
— — glycidsäure-ester **638**.
— — keton 38.
— alanin 362, 872.
— allyl-alkohol 190.
— — essigsäure 855.
— amino-aceton 214.
— — äthylcarbinol 214.
— — butan 293.
— — buten 293.
— — campher 288.
— — essigsäure 37, 995.
— — propanol 214, 293.
— — zimtsäure 723.
— amyl-benzamid 645.
— — chlorid 645.
— anilido-essigsäure-nitril 24.
— anisyl-hydracrylsäure-ester 755.
— anthrachinon 37.
— anthranilsäure **452**.
— anthranol 37.
— anthron 90.
— arsenoxychlorid 171.
— arsin 170, 371.
— — ige Säure 368.
— — säure 170f., 359, 368f.
— asparaginsäure-anil 792.
— azimidobenzol 106.
— azo-acetaldoxim 159, 349.
— — carbonamid 159.
— — carbonester 159.
— benzaldehyd 240.
— benzoat 640.
— benzothiazol u. Der. 103.
— benzoyl-diazomethan 160.
— — benzoesäure 233.
— benzylbenzoësäure 233.
— bernsteinsäure **800**.
— brenztraubensäure 126.
— brom-essigsäure 858.
— — milchsäure 858.
— butadiën 259, 770, 1024.
— buten 259.
Phenyl-buttersäure 35, 736, 806.
— butylalkohol 213.
— carbylamin 176.
— chinaldin 577.
— chinolin 142, 721.
— — carbonsäure 137, 142.
— chinon-diimin 67, 69, 101.
— — imin 68.
— chlor-essigsäure 852, 858.
— — hydracrylsäure 780.
— — phosphin 367.
— — stibin 171.
— chroman 312.
— cinnolin 137.
— — säure 137.
— crotonlacton 472, 757.
— crotonsäure 772.
— cumaran 258, 308, 312.
— cumaron **289**, 258, 1007.
— cyanat 165, 176.
— cyanpropionsäure 799.
— cyclohexylamin 276.
— diäthyl-phosphinoxyd 173.
— dibrom-buttersäure 858.
— — propionsäure 852, 858.
— dichlor-propionsäure 858.
— dihydro-isoindol 709.
— — naphthalin-dicarbonsäure 1033.
— — resorcylsäure-ester 803.
— dimethyl-glutar-dialdehyd 805.
— dinitro-äthylen 820.
— — methan 333.
— dioxy-buttersäure-lacton 107.
— dipseudocumyl-arsin 174.
— ditolylarsinoxyd-tetracarbonsäure 174.
Phenylenblau 71.
Phenylendiamin 68, 71, 298, 319, 322, 353, 400, 423, 475, 906, 1040.
— arsinsäure 320.
— diarsinsäure 368.
— dimercaptan 364.
— essigpropionsäure 273.
Phenyl-essigsäure 126, 129, 240, 247, 249, 584, 1005.
— — ester 615, 729.
— formiat 500.
— furoxan 820.
— glutaconsäure 824.
— glutarsäure 804.
— glycerinsäure 107.
— glycin 91, 250, 603.
— — carbonsäure 91.
— glykol 247.
— — arsinsäure 370.
— — säureester 247.
— glyoxal 468.
— — hydrazon 352.
— — osazon 48.
— glyoxim 151.
— — peroxyd 151.

Phenylglyoxylsäure 37.
— hydrazin 157, **350**f., 355. 443. 475, 792ff., 822.
— hydrazino-bernsteinsäure-dihydrazid 793.
— — essigsäure 84, 289, 310.
— — isobutyl-kresyl-keton 793.
— hydrazo-acetaldoxim 159, 349.
— — formoxim 332.
— hydrazon-brenztraubensäure-ester 725.
— — mesoxalsäure-ester 506.
— hydrazone, Oxydation 98.
— — Reduktion 287, 289.
— hydrazon-peroxyde 113.
— hydroxylamin 145, 149, 153. **334**f., 339, 883.
— — N-methyläther 145.
— hydrozimtsäure-nitril 667.
— imino-campher 288.
— indon 1032.
— iso-crotonsäure 107, 715, 757, 806, 1012.
— — cyanat 465, 469.
— — nitromethan 156. 332.
— itakonsäure-ester 1025.
— jodpurin 306.
— kakodyl 372.
— methoxy-chinolin 142.
— methyl-acetylpyron 824.
— — aminochlorpyrazol 353.
— — carbinol 190.
— — chlorpyrazol 305.
— — — carbonsäure 18.
— — glycidsäure-ester 638.
— — glykolsäure 856.
— — glyoxal 47.
— — hydrazin 322, 328.
— — isonitromethan 155.
— — ketopyrazolon 37, 40.
— — nitramin 328.
— — nitropyrazolon 155.
— — nitrosamin 322.
— — piperidin 862.
— — pyrazol 18, **238**, 305.
— — pyrazolon 40, 238.
— — pyrrodiazol 133.
— — pyrrolidon 229.
— — naphtol 95.
— milchsäure 994.
— naphtalin-dicarbonsäure 1033.
— naphtyl-carbinol 210.
— — keton 210, 621.
— nitramine 155f., 340, 475.
— nitro-äthan 148.
— — methan 148, 322, 332.
— — propylen 681.
— — zimtsäure 584.
— — — nitril 763, 1000.
— osotriazolcarbonsäure 18, 133, 310.
— oxäthylamin 250.

Phenyl-oxy-buttersäure 35.
— — propionsäure 35.
— — pyridincarbonsäure 142.
— pentadiën 259.
— penten 259.
— — säure 772.
— phosphin 170, 367f.
— — ige Säure 170.
— propargylaldehyd 822.
— propin 810.
— propiol-aldehyd 732.
— — säure 253f., 270, 413. 437. **810**, 818, 823f.
— — — ester 816, 820f.
— — — nitril 821.
— — — ozonid 132.
— propionester 269.
— propionsäure 35, 254, 269, 1005.
— propyl-alkohol 189, 247.
— — amine 290.
— — essigsäure 855.
— — glykoldiacetat 798.
— propylen-thioharnstoff 168.
— purin 306.
— pyrazol 822.
— — carbonsäure 18.
— — dicarbonsäure 823.
— pyrazolidin 83.
— pyrazolidon 83.
— — carbonsäure 793.
— pyrazolin 83, 793, 801.
— pyrazolone 83.
— pyridin-dicarbonsäure 136.
— — dicarbonamidsäure 116.
— pyridine 132.
— — tricarbonsäure 137.
— pyridyl-carbinol **215**.
— — keton 215.
— pyron-carbonester 825.
— selenige Säure 168.
— semicarbazid 159.
— senföl 165, 629.
— stearinsäure 806.
— stibinsäure 171.
— stilben 1000.
— sulfaminsäure 324.
— sulfid 166.
— sulfon-crotonsäure 767.
— sulfopropionsäure 775.
— sulfoxy-essigsäure 166.
— sulfurethan 366.
— tellurinsäure 168.
— tetrazol 133.
— — carbonsäure 133.
— thiobenzyl-acetophenon 797.
— — benzalaceton 797.
— thioglykolsäure 166.
— thiosalicylsäure 166.
— thiozimtsäure-ester 821.
— triazen 351.

Phenyl-triazol 824.
— trimethyl-ammonium-jodid 675.
— zimtsäure 767, 797.
— — nitril 559, 579, 703, 800, 1000.
Phloroglucin 58, 278.
— carbonsäure-ester **493**.
— dimethyläther 506.
— monomethyläther-carbonsäure-ester **506**.
Phloroglucit **278**.
Phoron 264, 414, 699, 777, 789, 791, 794f., 807.
— nitril 800.
Phosgen 434, 621, 633, 646, 649, 724, 799, 968, 973, 998f.
Phosphenyl-chlorid 170.
— oxychlorid 171.
Phosphine 169, 367.
Phosphinige Säure 169f., 367.
Phosphinsäure 169f., 367.
Phosphobenzol 170, 368.
Phosphoniumjodid 186, 272.
Phosphor, Belichtung 1006.
Phosphorate u. Phosphorite 781.
Phosphor-pentasulfid 238.
— trichlorid 820.
— trisulfid 197.
— verbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
— wasserstoff, Belichtung 965.
Photochemische Extinktion u. Induktion 916, 922.
Photo-Katalysatoren 919ff.
— Sensibilisatoren 919ff.
Phtal-aldehyd 8, 31, 203.
— — säure 31, 582, 688.
— anil 641.
Phtaleïne 195, **718**.
Phtalid 234, 245f., 720.
Phtalimid 114, 136, 142, 234, 281.
Phtalimidin 234.
Phtalimido-äthyl-brommalonester 534.
— brombuttersäure **534**.
— butyrophenon 646.
Phtaline 195.
Phtalonimid **130**.
Phtalonsäure 134, 230.
Phtalophenon 195, 648.
Phtalsäure-anhydrid 228, 246, 433, 583, 586, 611, 718f.
Phtalsäuren 13, 15, 126, 134ff., 281, 298, 426, 910, 980f.
— chlorid 633, 639.
— ester **493**.
Phytadiën 748.
Phytan 260.
Phytanol 26.
Phytansäure 26.
Phyten 761.
Phytol 260, 492, 532, 540, 748.
Picolidyl-alkine 22.
Picolin 17, 252, 558, 679.
— säure 17, 133, 252, 732.
— — ester **487**, 496.
Picolyl-methyl-alkin 44.
— — keton 44.
— — nitrophenylketon 44.
Pikrinsäure 57, 323, 425.
Pimelin-aldehyd 39.
— säure 119, 279.
Pinabietinsäure-ester **494**, 496.
Pinakolin 10, 119, 609, 674, 699.
Pinakone 201f., 207, **211**, 218, 610, 750, 1004.
Pinen 74, 138, 206, 257, 392, 471, 745, 770, 773.
— hydrojodid 296.
— nitrosochlorid 785.
Pinenol 36.
Pinolen 773.
Pinononsäure 121, 138.
Pinonsäure 120, 138.
Pinoylameisensäure 11, 126, 216.
Pinsäure 117, 120, 126.
Pipecolin 860, 862.
Pipecolyl-alkin 27.
Piperazin 79.
Piperidin 20, 214, 234, **281**, **416**, 428, 752, 821, 887.
— oxyd 147.
Piperido-aceton 214.
— acrylsäure-nitril 821.
Piperidon 234.
Piperidyl-alkin 22.
— essigsäure 27.
— propionsäure 483.
Piperin 272.
— säure 107, 268.
Piperonal 107, 203, 986, 1032.
— oxim 1015.
Piperonyl-acrylsäure 1011, 1013.
— alkohol 203.
Piperonyliden-desoxy-benzoin 1009.
Piperylen 745, 750, 752.
Piperylhydrazin 322.
Platinierung 409.
Platin-lösung, kolloid. **271**, **412**.
— mohr **260**.
— schwarz **406**.
— thioglykolat 1007.
Polymerisationsschwarz 69.
Poly-oxy-anthrachinone 427.
— — säuren 124, 192, 242.
— saccharide (Belichtung) 969.
— sulfosäuren 168f.
Ponceau 2 g 353.
Prehnitsäure 78.
Propan 255, 295, 397, 998.
— dibromid 618.
Propargyl-acetal 821.

Propargyl-äthyläther 810.
— aldehyd 813, 822.
— alkohol 810.
— amin 810.
— säure 813, 819.
Propenyl-anisyl-keton 793, 795.
— benzol 189f.
— phenylketon 793, 795.
— piperidine 748.
— verbindungen 110, 128f., 759f.
— — Umwandlung in Aldehyde 760.
Propeptase **830**.
Propiokresol 297.
Propiolsäure 253.
— ester 813.
— phenylketon 822.
Propion-aldehyd 21, 201, 240, 262, 333, 414, 429, 985.
— — phenylhydrazon 725.
— — sulfosäure 776.
— säure 118f., 127, 192, 232, 297, 732, 972, 995.
— — ester 269.
— — nitril 430.
Propionyl-essigester 659.
— pyrrol 284.
— toluol 209.
Propoxyl-bernsteinsäure 857.
Propyl-acetessigester 251, 655.
— acetylen 816.
— acrylsäure 757.
— äthylen 773.
— alkohol 201, 260, 671, 747, 983.
— amin 248, 250, 333.
— benzol 36, 189f., 232.
— bromid 469f.
— chlorid 745, 998.
— cumarsäure 1014.
— en 255, 301, 311, 430, 470, 601, 745, 747, 748, 768f., 782, 798, 825.
— — bromid 135, 769, 808.
— — diamin 863.
— — glykol 27, 297, 871.
— guajacol 259.
— isobutyl-essigsäure 855.
— isopropyl-cyanessigsäure 855.
— — essigsäure 855.
— jodid 978.
— mesitylen 190.
— nitrat **509**.
— piperidin 732.
— pseudonitrol 154, 333.
— pyridin 79.
Protalbinsäure 412.
Proteine (Belichtung) 969.
Protocatechu-aldehyd 56, 425.
— — carbonat 41.
— säure 56, 58, 716, 775, 995.
Pseudo-cholestan 410.
— cumenol 278, 415.
Pseudo-cumol 698, 701, 980, 1001.
— cumyl-methylcarbinol 209.
— jonon 580, 696.
— morphin 425.
— nitrole 150, 154, 333.
— thiohydantoin 168.
— tropin 215.
Psyllostearinsäure 534.
Psyllostearylalkohol 534.
Ptyalin 837.
Pulegenolid 272.
Pulegensäure-ester 267.
Pulegon 264, 464, 758, 800, 804, 808, 988.
— amin 293, 330.
— hydroxylamin 330.
— oxim 293.
Pulenenon 296.
Purin(e) 82, 305f., 886.
Puron 235.
Purpurin 59, 60f., **197**.
Purpuroxanthin 59, **197**.
Pyranthren 224.
Pyranthridin 84.
Pyranthron 98, 224.
Pyrazine 79f.
Pyrazol-blau 89.
— carbonsäure 18, 83, 523.
Pyrazole 238, 285, 801, 823.
Pyrazolidin-carbonsäure 285.
— e 83.
Pyrazolidone 83, 793.
Pyrazolin-carbonsäure 83, 801, 822.
— dicarbonsäure-ester 524, 801.
— e 285, 445.
— tricarbonsäure-ester **801**.
Pyrazolon 238.
— imine 822.
Pyridazin(e) 80, 305.
— dicarbonsäure 132.
Pyridin 77, 78ff., 197, 229, 281, 399, 416, 428, 594, 778, 887.
— aldehyd 9.
— carbonsäure 132, 311, 416.
— dicarbonsäure 136, 142.
— sulfosäure 163.
— synthese v. Hantzsch 711.
— tricarbonsäure 136.
Pyridon 282.
Pyridyl-mercaptan 163.
Pyridon-dicarbonsäure 282.
Pyrimidin **306**.
Pyrogallol 632, 685, 689, 716.
— dimethyläther 94, 609.
— trimethyläther 198.
Pyromellithsäure 16.
Pyrone 417, 824.
Pyrrol 237, 284, 669, 997, 1003.
— aldehyd 34.
— carbonsäure 31, 285.
— — ester **493**.

Pyrrolidin 83, 234, 284, 752, 887.
— carbonsäure 285, 486.
Pyrrolidon 234, 887.
Pyrrolidyl-alkine 45, 284.
— propylketon 45.
— propanole 45, 284.
Pyrrolin 284.
— carbonsäure 285.
Pyrrolylen 752.
Pyrryl-äthanol 284.
— propanol 284.

Quarzglas-amalgam-lampe 946.
— einstecklampe 950.
— eintauchlampe 948.
— punktlampe 946.
— quecksilberlampe (Heraeus.) 929, 940 f.
— starklicht-brenner 952.
— s. a. Quarzglas-lampen.
Quecksilber-dampflampen 928.
— n. Fr. Fischer 992 f.
— diphenyl 156.
— propylenglykol-jodid 782.
Quercit 47.

Rautenöl-keton 230.
Reduktionsmittel (Übersicht) 373.
Resinit 687.
Resorcin 58, 278, 632, 636, 685, 689, 716, 719, 725.
— diacetat 475.
— dimethyläther 198.
Resorcyl-aldehyd 56, 206, 703.
— dialdehyd 33.
— dicarbonsäure 33.
Resorufin 225.
Reten 273.
Rhamnal 113, 302.
Rhamnonsäure 32.
Rhamnose 32, 113.
Rhodan-amino-phenol 366.
Rhodananilin 366.
Rhodanbenzol 366.
Rhodanverbindungen 366.
Rhodium-schwarz 418.
Rhodizonsäure 47.
Riboketose 46.
Ribose **25**.
Ricinus-lipase 531.
— öl 271.
— — säure 762.
Ringschluß durch Oxyd 84.
Ringspaltung durch Oxyd 133.
Rohrzucker 425, 465, 511, 969.
Rongalit C. 354.
Rosanilin 54, 225, 1041.
Rosindole 713.
Rosolsäure 225.
Rufigallol 718.

Sabinen 257.
— hydrochlorid 256.
Saccharide, Belichtung 984.
Saccharin 888.
Saccharose-monophosphorsäure **511**.
Säureamide, Abbau zu Aminen 114.
— Red. 234, 240 f.
Säure-anhydride 241, 245.
— chloride, Red. 240, 241, 245.
— imide 234.
Safranin 102, 225.
Säfrol 129, 258, 759, 922, 1031.
Sajodin 770.
Salicyl-aldehyd 56, 58, 117, 204, 206, 576, **636**, 674, 677, 688, 695, 697.
— phenol 587, **716**.
— säure 17, 76, 279, 298, 453, 540, 587, 636, 706, 716, 911, 985, 994.
— — ester **487**, 533.
— — glykolsäure-ester 516, 519.
— — phenylester 501, 543.
Salpetersäure 11, 961.
Salpetrige Säure 39.
Salvarsan 170 f., 370.
Santenglykol 110.
Saytzewsche Regel 747.
Schiffsche Basen 563, 625.
Schleimsäure **28**, 108, 125, 243, 441.
— ester **485**, 488.
Schüttelgefäße für Hydrierungskatalyse 403.
Schwefel, Belichtung 1006.
— dioxyd, Belichtung 960, 976, 998.
— trioxyd, Belichtung 960, 1023.
— verbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
— wasserstoff, Belichtung 965.
Schwefelbromide 363.
Scopolamin 528.
Scopolin 19, 528.
Sebacinsäure 119, 131, 248, 762.
Selen, Belichtung 1006.
Selenin-benzoesäure 168.
— säure 167, 360 f.
Seleno-benzoesäure 168.
— phenole 360 f., 366.
— salicylsäure 366.
— säuren 167 f., 360 f.
— xanthon 167.
Selenverbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
— wasserstoff, Belichtung 965.
Semicarbid 794 ff.
Semicarbazone, Spaltung mit Äthylat 444.
Serin 872, 995.
Silber-lösung, alkalische 31.
— molekulares **566**.
— bronze 614.
— salze, Belichtung 973.

Silicium-verbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
— wasserstoff, Belichtung 965.
Silvestren 257.
Skatol 713, 725.
Skraupsche Chinolinsynthese 85, 722 f.
Sobrerol 110, 111.
Sobrerythrit 110.
Solarson 820.
Solventnaphta 273, 277.
Sonnenlicht 923 f.
Sorbinsäure 268, 776, 789.
Sorbit 202, 909.
Sorbose **47**.
— bakterium 47.
Spiro-cyclan 310.
— heptan-dicarbonsäure **664**.
Stärke 837.
Steapsin 532.
Stearin-aldehyd 240, 242.
— säure 131, 143, **267** f., 269 f.
— — ester 538, 539.
— — glyceride 269.
Stearolsäure 109, 131, 437, 816, 818, 820.
— ozonid 132.
Stearon 208.
Stearoxylsäure 109, 126.
Stearylchlorid 241.
Stibine 373.
Stibinverbindungen 371.
Stibin-oxyde 371.
— säure 371 f.
Stickoxydul 960.
Stickstoff-tetroxyd 36.
— verbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
— wasserstoffsäure 800 ff., 824.
Stilbazol 282.
Stilbazolin 282.
Stilben 239, 253, 258, 300, 303, 473, 594, 598, 798, 801, 1000, 1008, 1024.
— chinon 73.
— dibromid 303.
— dicarbonsäure-ester 599.
— dichlorid 299.
— dioldiacetat 217.
Strom-ausbeute 877.
— dichte 877.
— konzentration 881.
Strychnidin 234.
Strychnin 283, 852.
Styrole 253 f., 258 ff., 303, 396, 450, 595, 779, 798, 800, 1023, 1034.
Styryl-carbaminsäure-ester 116.
— phenyl-propiophenon 802.
— trimethyl-ammonium-chlorid 311.
Suberol 207.
Suberon 52, 122, 207, 265, 459.
— isoxim 234.
— superoxyd **52**.
Succin-dialdehyd **39**, 200, 244.
— dialdoxim 332.
— imid 234, 237, 887, 997, 1003.
Succinyl-diessigsäure 457.
— o-bernsteinsäure-ester 77.
Sulfamidbenzoesäure 14.
Sulfanilsäure 354, 906, 969.
— azo-β-naphthol 353.
Sulfato-mercuri-benzoesäure 439.
Sulfensäuren 162 f., 360 f.
Sulfhydryl-zimtsäure 821.
Sulfinsäuren 162 f., 360 f.
Sulfobenzoesäure 14, **437**.
Sulfobernsteinsäure 775.
Sulfobrenzweinsäure 775.
Sulfo-bromide 164.
— chloride 164, 169.
— chinaldinsäure 34.
— monopersäure 51.
Sulfonal **166**.
Sulfone 166, 364.
Sulfo-propionsäure 164.
— säuren 163, 167 ff., 360 ff.
— zimtsäure 362.
Sulfoxyde 166, 364.
Sulfuryl-chlorid 998.
— indigo 92.
— indoxyl 92.
Sylvestren 75, 745, 770.

Tagatose 46.
Tannin 517.
— klasse, Verseifungen in der 525 f., 535. 542.
Taririnsäure 818.
Tartronsäure 28, 50, 216.
Taurin 559.
Tauro-carbaminsäure 169.
— cholsäure 559.
Tellur, Belichtung 1006.
Tellurophenol 366.
Terakonsäure 579.
Terebinsäure 10.
Terephtal-aldehyd 9, 23, 31, 705, 987.
— säure 13, 15, 29, 31, 77 f., 251, 280, 979.
— — ester 77, **487**.
Teresantalsäure 117.
Terpene, Dehydrierung 428.
— OH-Addition 109.
Terpenkohlenwasserstoffe, Bromierung 436.
Terpinen 76, 257, 749, 751, 758.
— ol 139.
— pseudonitrosit **785**.
Terpineol 139, 749.
Terpinolen 255, 303, 749, 758.
— tetrabromid 303.
Tetra-acetyl-äthylglykosid 528.
— acetylen-dicarbonsäure 631.
— acetyl-indigweiß 220 ff.

Tetra-acetyl-luteolin 533.
— — propan **697**.
— — theobromin-glykosid 535.
— äthyl-ammonium-jodid 391.
— — benzol **644**.
— — diamino-diphenylamin 106.
— — tetrazon 104.
— anisyl-hydrazin 105.
— aryl-hydrazine 105.
— brom-äthan 644.
— — äthylphenol 435.
— — azobenzol-disulfosäure 104.
— — benzol 74.
— — butan 435.
— — dimethylcumaron 75.
— — kresol 299.
— — terephtalsäure 16.
— — xylol 74, 436.
— chlor-äthylen 1000.
— — anthrachinon 433.
— — benzylbenzoesäure 233.
— — chinon 66, 221.
— — dibrom-azoxy-benzol 344.
— — dioxystilben 73.
— — hydrochinon 221.
— — ketonaphtalin 1034, 1039.
— — kohlenstoff 617, 636, 644, 968, 978.
— — nitrobenzol 432.
— — phtalsäure 135, 298.
— — — anhydrid **433**.
— — pyrimidin 306.
— — stilbenchinon 73.
— — thiodiphenylamin 365.
— dekanol 247.
— hydro-acenaphten 273.
— — acetophenon 450, 799.
— — acetyltoluol 76.
— — acridin 75.
— — acridon 75.
— — anthracen 274.
— — benzoesäure 269, 278, 627, 753.
— — benzol 277, 421, 747, 798.
— — brenzkatechin 110.
— — brenzschleimsäure 286.
— — carbazol 274.
— — carvon 51, 265, 332.
— — chinaldin 862.
— — chinazoline 284.
— — chinolin 77, 78, 234, 274, 283, 428.
— — — carbonsäure 283.
— — chinoxalin 80, 284.
— — cinchonin 283.
— — citral 261.
— — colchicin 283.
— — cymol 256.
— — dicumarsäure 266.
— — diphenyl 273.
— — flavanthrenhydrat 224.
— — furan 286.
— — — carbonsäure 286.
Tetra-hydro-furfuralkohol 286.
— — geraniol 260 f.
— — geraniumsäure 261.
— — ionon 265.
— — methylfuran 285.
— — naphtalin 260, 274 f.
— — — aldehyd 241.
— — naphtalsäure 281.
— — naphtol 277, 747.
— — naphtyl-amin 141, **276**, 751.
— — — carbinol 854.
— — naphtylen-diamin 863.
— — narcotin 247.
— — papaverin 862.
— — phenanthren 273, 275.
— — piperin 272.
— — — säure 268.
— — pyranthron 224.
— — reten 273.
— — santalen 256.
— — salicylsäure 279.
— — terephtalsäure 280, 301 f.
— — toluchinaldin 862.
— — toluylsäure 231.
— — xylol 257, 272.
— — xylylsäure 268.
Tetralin 275, 908, 981.
— s. a. Tetrahydronaphtalin.
Tetra-methyl-äthylen-glykol s. Pinakon.
Tetramethyl-äthylen-nitrosobromid **786**.
— äthylenoxyd 113.
— benzidin 45, 72, **607**.
— bernsteinsäure-ester 518, 534.
— diamino-benzhydrol 35, 191, 210, 673, 675, 678.
— — benzophenon 210, 611, **633**, 710.
— — cyclo-octadiënsäure 752.
— — diphenyl **605**.
— — — amin 105.
— — — carbinol 717.
— — — methan 35, 191, 231.
— — — oxytolylmethan **673**.
— — — xylylmethan 708.
— — tetraphenyläthylen **227**.
— — triphenylmethan **707**.
— — — oxycarbonsäure 709.
— dioxy-diphenylmethan 686.
— diphenochinon 95.
Tetramethylen-carbonsäure 662.
— diamin 250, 752.
— dicarbonsäure 662.
— glykol 200.
— — äther 200, 254.
— hexacarbonsäure-ester 663.
— methyl-hydurilsäure 310.
Tetrametylol-methan 676.
Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-amid 116.
— pyrrolin-carbonsäure-amid 116.
— triamino-triphenyl-methan 675.

Tetra-nitro-azoxybenzol 344.
— — methan **762**.
— nitroso-benzol 153.
— oxy-anthrachinolin-chinon 59.
— — anthrachinon 60, 198.
— — anthrahydrochinon 223.
— — dianthrachinonyl 95.
— phenyl-äthan 644.
— — äthylen 226, 260, **606**, 611, 763, 767.
— — allen 761.
— — diarsin 372.
— — dihydro-triazin 1036.
— phenylen-bernsteinsäure-ester 614.
— phenyl-fulgid 1033.
— — hydrazin 72, **105**.
— — methan 443.
— — phenylnitren 289.
— — tetrazolin 99.
— — tetrazon 104.
— tolyltetrazon 105.
Tetrazene 104.
Tetrazine 81.
— carbonsäure 81.
— dicarbonsäure 307.
Tetrazol 133, 136, 164.
Tetrazoliumsalze 356.
Tetrazone 104.
Tetrolsäure 131, 253, 811, 818 ff.
Thalliumsalze, Belichtung 793.
Thebain 331.
— oxyd 147, 331.
Theobromin 235, 887.
Thianthren 365.
— dioxyd 167.
— disulfon 167.
— sulfoxyd 365.
Thiazine 102, 225.
Thielesche Regel 256, 268.
Thiënyl-äthylamin 292.
— glyoxylsäure 126.
— ketone 569.
Thio-anilide 243.
— anilin 606.
— benzamid 367.
— benzanilid 103, 244.
— benzophenon 226.
— brenzkatechin 365.
— carbamid-phenyl-propiolsäure 821.
— carbaminglykolsäure 165.
— chinoline 163.
— coffein 165.
— cuminamid 367.
— ditolylamin 70.
— fettsäuren 162.
— glykol 164.
— — säure 162.
— guajacol 363.
— harnstoff 163, 165, 797 ff., 820 f., 823.
— hydantoin 165.
— indigo 604.
Thio-indigo-rot 90, 220.
— milchsäure 162, 164.
— naphten 163, 196.
Thionyl-anisol 167.
Thio-oxyisobuttersäure 162.
— ozonide 798.
Thiophen 238, 450, 568, 669, 999.
— aldehyd 34.
— carbonsäure 19, 126.
Thiophenol 162, **361**, **363**, 366, 798, 821.
Thiophensäure 34.
Thiophenyl-hydrozimtsäure 797.
Thiophosgen 647.
Thio-phtalanilsäure 103.
— pyrazolone 163.
— salicylsäure 363, 365, **366**.
— sulfonsäure-ester 167.
— tolen 19.
— xanthon 167, 226.
Thioxen 305.
Threonsäure 121.
Thrombase 832.
Thujamenthon 43.
Thujan 157, 257.
Thujen 257, 751.
Thujon-isoxim 234.
— hydrazon 289.
Thujyl-amin 751.
— hydrazin 289.
Thymol 75, 76, 299, 587, 609, 647, 685 f., 688.
— methylketon **647**.
Thymo-oxycuminsäure 17.
Tiglin-aldehyd 721.
— säure 128, 266, 301, 753 f., 757, 764, 780, 1010.
Titansalze 325.
Tolan 160, 253 f., 303, 815, 817 f.
— dibromid 303.
— tetrachlorid 299.
Toloyl-propionsäure 233.
Tolu-chinolin 85.
— chinon **64**.
— — ditolylimin 70.
Toluidin(e) 205, 250, 285, 599, 675, 708.
Toluidino-buttersäure 1002.
Toluol 6, 188 f., 196, 298, 358, 422, 594, 679, 910, 979 f., 1000.
— sulfamid 14, 361, 888.
— sulfinsäure 160, 360.
— sulfochlorid 433.
— sulfosäure 14, 357.
— sulfo-phenylalanin 361.
Toluyl-aldehyde 7, 9, **22**.
— alkohol **284**.
Toluylen-blau 71, 102.
— diamine 319.
— rot 101 f.
— säure 11, 12 ff., 78, 249, 251, 717, 979.
— — amid 248.
— — ester 599.

Tolyl-acetylen 304, 619.
— äthylcarbinol 209.
— aldehyd 705.
— arsinsäure 174.
— borsäure 175.
— buttersäure 233.
— isopropylalkohol 191.
— mercaptan 361.
— methyl-keton 12.
— — oxybuttersäure 53.
— — sulfoxyd 167.
— phenyl-keton 36.
— — ketoxim 1015.
— — methan 93.
— phosphinsäure 174.
— succinimid 234.
Torfentwässerung, elektroosmotische 895.
Traubensäure 106 ff., **108**, 201, **424**, 852, 868.
— ester 485.
Traubenzucker 969, s. a. Glucose.
Triacetin 486, 520, 541.
Triaceton-alkamin 215.
— amin 215, 789.
— diamin 330, 789.
— dihydroxylamin 791.
Triacetyl-benzol 692, 701, 730.
— galloyl-tetraacetyl-glucose 539.
— gallussäure 540.
— oxyamino-isobutylglycerin 149.
— oxyhydrochinon 442.
— trioxynaphtalin 517.
Triäthyl-aldehydo-ammonchlorid 33, 202.
— benzol 701.
Triakontan 890.
Trialkyl-amine 286, 311.
— phenyl-ammonium-salze 311.
— styryl-ammonium-salze 286.
Triamino-benzol 352.
— phenol 323.
— triphenylarsin 373.
Trianisyl-methan 194.
Triaryl-methan-sulfinsäure 195.
Triazo-äthylalkohol 351.
— hydrochinon 802.
Triazol(e) 18, 238, 824.
— dicarbonsäure 824.
Triazolone 238.
Triazo-propionester 351.
— verbindungen 351.
Tribenz-arsinige Säure 369.
— arsinsäure 174, 369.
Tribenzoin **503**, 541.
Tribenzo-phosphinsäure **174**.
Tribenzoyl-glycerin **503**, 541.
Tribrom-anilin 299.
— benzoesäure-ester 506.
— benzol 356.
— brommethyl-methyl-cumaron 308.
— chinolin 79.
Tribrom-diazobenzol 1015.
— dimethyl-cumaron 308.
— hydrin **435**.
— propan 810.
— propylen 810.
— pseudocumol 74.
— triphenylmethan 194.
Tributyrin 486.
Tricarballylsäure 804.
Tricarbo-carbomethoxy-gallusaldehyd 242.
Trichlor-äthylen 445.
— anthrachinon **715**.
— benzoylbenzoesäure 713.
— essigsäure 734, 968, 989.
— essigsäure-trichlormethyl-ester 890.
— isopropylalkohol 622.
— mercuri-aceton 814.
— — aldehyd 814.
— purin 306.
— pyrimidin 306.
Tricyclen 471.
Tri-ketone 40.
— ketopentan 40, 581.
— mesinsäure 78, 728.
— methoxy-benzoyl-cumaran 198.
— — triphenylcarbinol 194.
— methyl-acetonitril 668.
— — äthylen 462, 470, 745 f., 756, 774, 783, 798, 801, 1005.
— — — bromid 746.
— — — glykol 109, 1004.
— — — nitrosat **785**.
— — amin 147, 752.
— — — oxyd 147.
— — benzoesäure 126.
— — benzol 698, 701.
— — brenztraubensäure 10, 126.
— — carbinol 749, 772.
— — cyclo-hexan 274, **415**.
— — — hexanol **415**.
— — — hexanon 208.
— — — — oxim 291.
— — — hexenon 43.
Trimethylen 302, 397.
— bromid 302, 435, 660, 769.
— carbonsäure-ester 801.
— cyanid 250.
— glykol-monoäthyl-äther 248.
— harnstoff 235.
— tetracarbonsäure 663.
— tricarbonsäure 663.
Trimethyl-essigsäure 119, 126.
— — ester 494.
— gallussäure 198.
— — aldehyd 245.
— glutarsäure 534.
— methan 295.
— naphtalin 75.
Trimethylol-milchsäure-lacton 677.
Trimethyl-phenyl-glyoxylsäure 126.

Trimethyl-phenyl-pyrazolin 793.
— phosphat 510.
— pyrrol 523.
— — carbonsäure **523**.
Trinitro-azobenzol 161.
— azoxybenzol 161.
— benzaldehyd 1017.
— benzoesäure 13.
— benzol 313, 335, 344, 692, 797.
— glycerin **509**.
— toluol 557.
— triphenyl-arsinoxyd 373.
— — carbinol **53** f.
— — methan 53.
Trioxy-adipinsäure 28.
— anthrachinolin-chinon 59.
— anthrachinon 58 f., 198.
— anthrone 224.
— glutarsäure **27**, 193.
— hexahydro-cymol 139.
— isopentan 110.
— methylen 678.
— naphtalin 198.
— terpan 139.
— triphenylmethan 717.
— triphenylpropan **725**.
Tri-palmitin 541.
Triphenyl-acetonitril 309.
— amincarbonsäure **453**.
— arsin 373.
— — oxydhexacarbonsäure 174.
— benzol 701.
— carbinol **53**, 159, 194, 515, 575.
— — carbonsäure-lacton 195.
— chlormethan **448**, 645.
— dihydro-naphtalin-dicarbonsäure 1033.
— — pyridazin 80.
— dinitro-propan 682.
— dioxy-pentamethylen 218.
Triphenylen 593, 701.
Triphenyl-fulgid 1037.
— glykol 983.
— — acetat 1006.
— hydrazin 105.
— hydrazyl 105.
— methan 53, 194 f., 309, 356, 571, 575, **645**, 669, **680**.
— — azobenzol 159, 443.
— — farbstoffe 130, 195.
— — verbindungen, photochemisches Gleichgewicht 1021.
— methyl 159.
— — disulfid 162.
— milchsäure 1005.
— paraldehyd 1025.
— phosphin 173.
— — oxydhydrat **178**.
— propan 309.
— pyridazin 80.
— pyron 825.
Triphenyl-pyrylchlorid 85.
— stibin 373.
— tetrazoliumchlorid 86.
— thiocarbinol 162.
— vinyl-alkohol 49.
Tripropyl-amin 430.
— benzol 701.
Trisazobenzol 104.
Tristearin 539.
Trisulfon 167.
Trithioameisensäure-naphthyl-ester 1041.
Tritolyl-phosphinoxyd 174.
Tropacocain 519.
Tropan 215, 286.
— brommethylat 307.
Tropasäure 204, 298, 528 f., 856.
Tropidin 19, 286.
Tropigenin 19, 144.
Tropilen 265.
Tropiliden 752.
Tropin 19, 44, 215, 473, 529, 752.
Tropinon **44**, 215.
Tropinsäure 761.
— ester 515.
Truxillsäuren 1027 ff., 1034.
Truxinsäure 474.
Trypsinogen 831.
Tryptase **830**.
Tyrosin 123, 755, 995.
Tyrosol 123.

Überchlorsäure (Belichtung) 962.
Überspannung (Elektrolyse) 879.
Uli-Lampe 938 ff.
Umesterung 537 ff.
Undecan 230, 231.
— säure 267, 269.
Undecolsäure 131.
Undecylen 747.
— alkohol 247.
— säure 127, 267, 775.
Unterchlorige Säure 127, 778, 819, 962.
Uracil 81.
— carbonsäure 18.
Uramil 37, 310.
Uransalze (Belichtung) 973, 991 f.
Urease 833.
Urochloralsäure 995.
Uviol-Lampe 928, 938.

Valeralanilin 349.
Valeraldehyd 22, 199, 201, 240, 241.
Valeriansäure 118 f., 192, 267, 613.
Valerolacton 192, 216 f., 246 f., 290, 972.
Valeron 264, 414.
Valeronitril 28.
Valin 872.
Vanillin 58, 94, 129, 310, 554, 558, 609, 691 f., 967, 986.
Veratrum-aldehyd 204.

Veratrum-säure 198.
Veratryl-alkohol 204.
— homopiperonylamin 288.
Verbenen-dibromid 761.
Verbenol 138.
Verbenon 138.
Veronal 235.
Vinyl-acrylsäure 268, 776, 789.
— äthylketon 792.
— bromid 461, 801, 818.
— chlorid 461, 789.
— diacetonalkamin 215.
— diacetonamin 215.
— — oxim 291.
— essigsäure 753.
— mesitylen 258.
— methylketon 756.
— phenylketon 303, 756, 793.
— sulfonamid 767.
Violanthren 98.
Violursäure 155.

Wachsarten 144.
Wasser, Photodesoxydation 958.
Wasserstoff, für Katalyse 394.
— Belichtung 976.
Wasserstoffsuperoxyd 958, 975.
Weinsäure 50, 123, 852, 856, 871, 993, 995, 1000.
— ester 485.
Würtz-Fittigsche Reaktion 617f.

Xanthen 191, 231.
Xanthin 165, 235, 305, 887.
Xanthogenate 750.
Xanthon 210, 226, 231, 433, 611.
Xanthydrol 191, 210.
Xylenole 16, 76, 95, 672, 686.
Xylidin 317.
Xylochinon 702.
Xyloketose 46.
Xylol 6, 598, 708, 979f., 998.
Xylol-sulfinsäure 169.
— sulfosäure 298.
Xylonsäure 32.
Xylose 32, 124.
Xylyl 598.
Xylylen -aminodiphenylmethan 709.
— bromid 663.
— chlorid 23.
— dialkohol 249.
Xylyl-mercaptan 363.
— säure 575, 980.

Zersetzungs-spannung (Elektrolyse) 879.
Zimt-aldehyd 20, 240, 245, 290, 414f., 421, 681, 691, 721, 775f., 793, 1026.
— — dimethylacetal 261.
— — hydrosulfonsäure 776.
— alkohol 20, 189, 421.
— säure 120, 240, 253f., 266, 270, 303, 308, 359, 363, 415, 418, 775, 789, 797, 806, 887, 994, 1000, 1002, 1011f., 1027ff.
— — dibromid 303, 746, 818.
— — dichlorid 871.
— — ester 247, 269, 303, 403, 442, 730, 783, 801, 804.
— — — dibromid 764, 810.
Zinckesche Synthese 638.
Zink-diäthyl 973.
— palladium 295.
— staub, Wertbest. 319.
— — destillation 196, 236.
Zinnverbindungen, Spaltung asymmetrischer 864.
Zucker, Belichtung 1007.
— Reduktion 201.
— Reinigung, elektroosmotische 899.
— Veresterung 502f.
— Verseifung d. Fettsäure-ester 525, 536.
— Umesterung 548.
Zuckersäure 28, 243, 994.
Zweikernchinone 71.
Zymase 840.

Autorenregister

Aarland 734.
Abbes 175.
Abderhalden E. 532.
Abderhalden u. Fodor 831.
Abel 388, 686, 687.
Abelmann 750.
Absalom 935.
Achalme 831.
Acree 49, 194, 621.
Acree u. Johnson 475.
Agejewa 471.
Ahlqvist 165.
Ahrens 281, 873.
Ahrle 51.
Akt.-Ges. f. Anil.-Fabr. 71, 225, 275, 644, 672, 684.
Akt.-Ges. f. Mineralölindustrie D. Fanto u. Co. 144.
Albert, Buchner u. Rapp 841.
Albitzky 107, 780.
Alefeld 1042.
Alexander 312.
Alexejew 158, 345, 347, 348.
Alexejew u. Erlenmeyer 266.
Allein 978.
Allen 175.
Almström 768.
Aloy u. Brustier 42, 429.
Aloy u. Rabaut 327.
Alsberg 1040.
Alway u. Gortner 339.

The Ampère Electrochem. Company 773.
Anderson 33, 121.
André 822.
Andreasch 168.
Andreocci 133, 238.
Andrich u. Le Blanc 1000, 1001.
Angeli 34, 151, 152, 161, 340, 472, 479, 759, 785.
Angeli u. Marchetti 34.
D'Ans u. Frey 29.
D'Ans u. Friederich 51.
D'Ans u. Kneip 29, 148, 161.
Anschütz 164, 447, 448, 474, 521, 571, 572, 643, 707, 792, 817, 849, 968, 988.
Anschütz u. Beavis 234.
Anschütz u. Bertram 500.
Anschütz u. Heusler 313, 317.
Anschütz u. Hilbert 774.
Anschütz u. Immendorff 447, 573, 643.
Anschütz u. Pictet 485.
Anschütz u. Schroeter 589.
Apel u. Tollens 671, 672, 676.
Apitzsch u. Metzger 217, 226.
Apolit 747.
Arbusow u. Tichwinsky 443.
Aristoteles 913.
Armstrong u. Hilditsch 21, 201.
Armstrong u. Miller 74.
Armstrong u. Wynne 168.
Arnaud 818.
Arndt 34, 873, 875.
Arndt u. Rosenau 465.
Arnold 867.
Aronheim 433, 617.
Arons 928, 938, 946.
Aronstein 469.
Arrhenius 521.
Aschan 52, 137, 251, 278, 296, 461, 474, 475, 773.
Aubel, van 975.
Auerbach u. Wolffenstein 147.
Auger 369.
Auger u. Béhal 434.
Autenrieth 163, 168, 360, 767.
Autenrieth u. Bernstein 529.
Autenrieth u. Geyer 162.
Autenrieth u. Pretzell 792.
Autenrieth u. Rudolph 767.
Auwers, v. 94, 256, 348, 421, 518, 536, 672, 686, 759, 765, 795.
Auwers, v. u. Auffenberg 765.
Auwers, v. u. Braun 5.
Auwers, v. u. Eckardt 348, 546.
Auwers, v. u. Ercklentz 673.
Auwers, v. u. Eisenlohr 315.
Auwers, v. u. Hessenland 74, 140, 213, 296, 758.
Auwers, v. u. Hinterseher 268.
Auwers, v. u. Jacobson H. 765.
Auwers, v. Köbner u. Meyenburg 804.
Auwers, v. u. Krollpfeiffer 753.
Auwers, v. u. Lämmerhirt E. 297, 793.
Auwers, v. u. Markovits, v. 95.
Auwers, v. u. Meyer, V. 152, 534.
Auwers, v. u. Müller 793.
Auwers, v. u. Peters 257.
Auwers, v. u. Röhrig 325.
Auwers, v. u. Schuhmann 543.
Auwers, v. u. Sheldon 5.
Auwers, v. u. Voß 794.
Auwers, v. u. Ziegler 759.
Axer 16.
Axmann 929, 938.

Baborovsky u. Kuzma 425.
Bach u. Tscherniack 844.
Backer 322, 328.
Backes, West u. Whiteley 296.
Bacon 983.
Bacovescu 158.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 7, 8, 12, 14, 15, 29, 30, 37, 59, 60, 63, 91, 92, 97, 98, 135, 148, 210, 211, 219, 220, 223, 224, 227, 240, 270, 323, 354, 360, 583, 603, 604, 616, 628, 675, 696, 717, 719, 724, 745, 746, 750, 757, 907, 978.
Baekeland 687.
Baeyer, A. v. 11, 15, 37, 77, 78, 108, 118, 120, 122, 126, 138, 158, 172, 195, 196, 211, 216, 218, 228, 232, 236, 237, 241, 251, 254, 266, 267, 272, 273, 280, 300, 301, 302, 303, 474, 509, 527, 551, 552, 612, 631, 668, 670, 678, 679, 680, 683, 684, 686, 687, 688, 689, 691, 700, 705, 719, 723, 733, 741, 743, 760, 770, 784, 808, 811, 816.
Baeyer, v. u. Becker, P. 696.
Baeyer, v. u. Brüning 158.
Baeyer, v. u. Bloem 321, 436, 604.
Baeyer, v. u. Caro 59, 605, 719.
Baeyer, v. u. Drewsen 695, 696.
Baeyer, v. u. Fritsch 232.
Baeyer, v. u. Knorr 148.
Baeyer, v. u. Landsberg 92.
Baeyer, v. u. Lauch 176.
Baeyer, v. u. Perkin jun. 663, 816.
Baeyer, v. u. Seuffert 75, 299, 308, 312.
Baeyer, v. u. Liebig, H. v. 122.
Baeyer, v. u. Villiger 51, 52, 74, 78, 112, 122, 146, 359, 436, 510, 761.
Baisch 543.
Bakunin 442.
Bakunin u. Giordano 1032.
Balard 962.
Balbiano 111.
Balbiano u. Paolini 110.
Ballingall Neave 429.
Ballo 607.
Bally, O. 723.
Bally, O. u. Scholl 224.
Baly, E. C. 926.
Bamberger 6, 19, 34, 112, 133, 145, 149, 153, 156, 176, 318, 325, 331, 334, 335, 339, 340, 475, 629, 747, 751, 863, 964, 1017, 1021.
Bamberger u. Abrahall 276, 277.
Bamberger u. Althausse 141, 276, 277.
Bamberger u. Baumann 141, 276, 277.
Bamberger u. Berlé 586.
Bamberger u. Boekmann 367.
Bamberger u. Bordt 277.
Bamberger u. Brady 334.
Bamberger u. Czerkis 58.
Bamberger u. Demuth 321.
Bamberger u. Djierdjian 34.

Bamberger u. Elger 153, 337, 1016.
Bamberger u. Frei 159, 332.
Bamberger u. Grob 99, 349.
Bamberger u. Gruyter, de 355.
Bamberger u. Ham 330, 347.
Bamberger u. Hill 176.
Bamberger u. Hübner 148.
Bamberger u. Kitschelt 237, 274.
Bamberger u. Knecht 335.
Bamberger u. Kraus 350.
Bamberger u. Kuhlemann 355.
Bamberger u. Lodter 273, 274.
Bamberger u. Meimberg 147, 154.
Bamberger u. Müller 276, 277.
Bamberger u. Pyman 149, 334.
Bamberger u. Rudolf 146, 331.
Bamberger u. Scheutz 148, 156.
Bamberger u. Seligmann 145, 148, 154, 155.
Bamberger u. Storch 155.
Bamberger u. Tschirner 101, 145, 146, 147, 330.
Bamberger u. Vuk 145.
Bamberger u. Weiler 332.
Bamberger u. Wildi 104.
Bamberger u. Williamson 274, 283.
Bamberger u. Witter 355.
Bancroft 979.
Bandrowski, v. 68, 69, 475, 811, 817, 819.
Baratt u. Titley 398.
Barbier 32, 41.
Barbier u. Bouveault 692, 694, 698.
Barbier u. Grignard 461, 773.
Barbier u. Locquin 118, 119.
Barfoed 49.
Bargellini 411.
Bargellini u. Finkelstein 410.
Bargellini u. Martegiani 286.
Bargellini u. Monti 56.
Barger 117.
Barnard u. Morgan 927.
Barrowcliff, Pyman u. Remfry 101.
Barry Barnet de 85, 163.
Bart 358.
Barth 16, 17.
Barth u. Goldschmidt 197.
Barth u. Schreder 58, 96, 605.
Baruch 816.
Basler 36.
Basler & Co. 745.
Basler chem. Fabrik 135, 604.
Batelli u Stern 843.
Battershall 240.
Baudisch 331, 340, 937, 961, 962, 963, 982, 1020, 1032, 1041.
Baudisch u. Baß 962.
Baudisch u. Fürst 1020.
Baudisch u. Hoschek 924, 937, 1032.
Baudisch u. Meyer, E. 938, 961, 1015, 1021.
Baudisch, Pistor u. Silberblatt 335.
Baudisch u. Rom 335.
Bauer 269, 272, 366, 767, 992, 1000.
Bauer u. Dieterle 793.
Bauer u. Moser 763, 767, 1000.
Bauer u. Rebmann 992.
Bauer-Wieland 393.
Baum 462.
Baumann 166, 365, 501, 508, 863.
Baumann u. Preusse 58.
Baumann u. Tiemann 91, 603.
Baur 418.
Baurath 282.
Bayer & Co., Leverkusen, 8, 14, 54, 56, 60, 66, 79, 91, 110, 168, 189, 198, 202, 209, 211, 212, 214, 227, 242, 253, 273, 277, 291, 293, 300, 314, 324, 336, 344, 346, 347, 362, 365, 580, 585, 622, 670, 672, 673, 674, 675, 677, 678, 680, 696, 702, 713, 717, 750, 751, 752, 770, 812, 816, 820, 930, 955, 998, 999.
Bayrac 71.
Beccari 913, 919.
Beck 15.
Becker, F. 604.
Beckett u. Wright 30.
Beckh 151.
Beckmann 43, 151, 166, 361, 475, 625, 1015, 1021.
Beckmann u. Mehrländer 139.
Beckmann u. Pleißner 330.
Bedford u. Erdmann 269, 275, 393, 394.
Béhal 471, 808, 809, 813, 815.
Béhal u. Desgrez 461, 772, 817.
Behn 573, 647.
Behr u. Dorp van 714, 718.
Behrend 425.
Behrend u. Dreyer 50.
Behrend u. Heyer 108.
Behrend u. Mertelsmann 438.
Behrend u. Prüsse 216.
Behrend u. Roosen 61, 317.
Behrend u. Roth 498.
Behrend u. Schmitz 425.
Behrend u. Struve 18.
Behrend u. Tryller 425.
Beilstein 550.
Beilstein u. Geitner 433.
Beilstein u. Kuhlberg 313, 317, 435.
Beilstein u. Kurbatow 134, 155, 313, 433.
Beilstein u. Reichenberg 298.
Beistein u. Wiegand 49, 748.
Beilstein u. Wilbrand 315.
Bekk 973.
Belart 604.
Bell 237.
Benckiser 992.
Benda 170, 320, 324, 368, 371.
Bender 463.
Bender u. Schulz 89.
Benedikt 241.
Bennett 922.
Benrath 914, 919, 921, 935, 962, 968, 969, 970, 978, 981, 982, 985, 987, 989, 990, 993, 994, 997, 1025.
Benrath u. Meyer, v. A. 980, 982, 983, 988.
Benrath u. Tuchel 972.
Bequerel 914.
Berger 460, 762.
Bergius 402, 909.
Bergmann 125, 144, 302, 564, 913, 919.
Bergmann u. Bärwind 503.
Bergmann u. Reth 442.
Bergmann u. Schotte 113.
Berl 891.
Berlemont u. George 930.
Bernthsen 102, 103, 220, 225, 259, 367.

Bernthsen u. Bazlen 219.
Bertagnini 704.
Bertheim 324, 359, 368, 372.
Bertheim u. Benda 357, 359, 370.
Berthelot 251, 272, 296, 455, 593, 594, 595, 618, 768, 770, 771, 815, 825, 990, 992, 1023.
Berthelot Droux 515.
Berthelot u. Gaudechon 958, 959, 960, 961, 964, 965, 969, 970, 973, 974, 976, 977, 979, 989, 996, 1001, 1023, 1038.
Berthelot u. Jungfleisch 433, 817.
Berthelot u. Luca 617.
Berthelot u. Péan de St. Gilles 477.
Berthollet 914.
Bertram 773.
Bertram u. Kürsten 932, 937, 1026, 1028, 1029.
Bertrand 47, 844.
Bertram u. Walbaum 42, 462, 773.
Béschamp 318.
Beschke 219.
Besthorn 283, 860.
Besthorn u. Geißelbrecht 34, 163.
Bestuscheff, Graf 913, 919.
Bethe 895.
Bethe u. Toropoff 896.
Betti 863.
Beyer, C. 80, 712, 721.
Beyer, C. u. Claisen 731.
Bialobrzeski 573.
Bialobrzeski u. Nencki 653.
Biedermann 30, 34, 203.
Biehringer u. Busch 158.
Bielecki u. Wurmser 969.
Bierry 984.
Bierry, Henri u. Ranc 924, 969.
Biilmann 301, 303, 782, 783, 1027.
Billitzer 252, 977.
Biltz, H. 49, 99, 165, 211, 285, 309, 448, 571, 572, 767, 1034, 1035.
Biltz, H. u. Damm 211.
Biltz, H. u. Heyn 89, 108, 307, 310.
Biltz, H. u. Küppers 445.
Biltz, H. u. Mumm 816.
Biltz, H. u. Reinkober 462.
Biltz, H. u. Seydel 238.
Biltz, H. u. Topp 108.
Biltz, H u. Wienands 1034, 1035.
Biltz, W. 108, 1043.
Binz, Bauer u. Hallstein 368.
Binz u. Rung 220.
Bischler 350, 558, 708.
Bischler u. Barad 18.
Bischler u. Howell 284.
Bischoff 518, 637, 662, 753.
Bischoff u. Hedenström v. 493, 500.
Bischoff u. Rach 630.
Bistrzycki 158, 767.
Bistrzycki u. Fellmann 674.
Bistrzycki u. Flatau 582, 583.
Bistrzycki u. Gyr 588, 670.
Bistrzycki u. Herbst 194, 225, 674.
Bistrzycki u. Nowakowsky 674.
Bistrzycki u. Öhlert 583, 688.
Bistrzycki u. Weber v. 674.
Bistrzycki u. Zen-Ruffinen 191.
Bistrzycki u. Yssel de Schepper 191.
Bizio 990.
Blackadder 393.
Bladin 133.
Blaise 521, 625, 758, 770, 791, 795, 796.
Blaise u. Bagard 753.
Blaise u. Courtot 755.
Blaise u. Herman 748.
Blaise u. Luttringer 472, 755, 757, 792.
Blaise u. Maire 84, 215, 756, 789, 791, 792, 793, 794, 796.
Blanc 120, 450.
Blank 772, 792.
Blanksma 315, 344, 475.
Blau 83.
Bloch 189, 957.
Blomstrand 360.
Blumann u. Zeitschel 138, 761.
Blumenthal 75.
Blyth u. Hofmann, A. W. 1023.
Bodenstein 349, 965, 972.
Bodenstein u. Dietz 492.
Bodenstein u. Dunaut 998.
Bodenstein u. Dux 972.
Bodforß 199, 1019, 1021.
Bodroux 57, 491.
Böeseken 121, 126, 127, 361, 403, 427, 560, 641, 645.
Böeseken u. Cohn 209.
Böeseken u. Hofstede 403.
Böeseken, Scheer v. d. u. Voogt 446.
Bogdanowska 207.
Bogojawlenski u. Narbutt 490.
Böhm u. Bournot 137, 142.
Bohn 102.
Bohn u Kunz 224.
Böhringer u. Söhne 42, 128, 165, 268, 287, 290, 292, 319, 322, 323, 353, 417.
Bolar u. Groves 436.
Boll 991.
Boll u. Job 973.
Bondi, S. u. Müller. E. 559.
Bone u. Wheeler 127.
Böniger 440.
Börnstein 27 100.
Bornwater u. Hollemann 434.
Borsche 75, 232, 233, 412, 417, 656.
Borsche u. Berkhout 673, 684.
Borsche u. Fittig 619.
Borsche u. Heimbürger 299, 308, 409, 411.
Borsche u. Quast 315.
Boesler 48, 467.
Boeßneck 710, 725.
Böttcher 216.
Böttinger C. 482, 551, 580, 645, 683, 691.
Bouchardat u. Lafont 773.
Boudet 474.
Boudroux 435.
Bougault 43, 124, 213, 472, 760, 769, 779, 780, 788, 792, 800.
Bougault u. Mouchel-la-Fosse 775.
Bougault u. Robin 151.
Bouis 537.
Bourgeois 361.
Bourguignon 286, 309.
Bourquelot 839.
Bourquin 585.
Boutney u. Faucker 509.
Bouveault 57, 221, 429, 454, 734.
Bouveault u. Blanc 247, 248.
Bouveault u. Bongert 657, 659, 660, 661.

Bouveault u. Locquin 137, 731.
Bouveault u. Wahl 333, 581.
Bouvet 118, 119.
Brady u. Dunn 1014.
Brand 287, 300, 314, 338, 342, 344, 365, 409, 411, 873, 883.
Brand u. Eisenmenger 322.
Brand u. Stohr 339.
Braren u. Buchner 627.
Braß 97.
Bratz u. Niementowski v. 94.
Braun, v 465, 645.
Braun, v. u. Aust 311.
Braun, v. u. Beschke 465.
Braun, v. u. Danziger 39.
Braun, v. u. Kirschbaum 39, 303.
Braun, v. u. Kruber 123, 149, 244, 332, 475.
Braun, v. u. Moldänke 303.
Braun, v. u. Neumann 311.
Braun, v. u. Räth 307.
Braun, v. u. Sobecki 232, 285.
Braune 444.
Bray 962.
Brazier u. Goßleth 733.
Bredig 388, 426, 444, 457, 972.
Bredig u. Braun 426.
Bredig u. Brown 426.
Bredig u. Carter 907.
Bredig u. Fajans 457.
Bredig u. Fiske 469.
Bredig u. Fränkel 444.
Bredig u. Stern 467.
Bredt 10, 39, 42, 53, 194, 200, 205, 208, 297, 748, 750, 769.
Bredt u. Hilbing 297.
Bredt u. Holz 160, 443.
Bredt u. Jagelki 110.
Bredt u. Kallen 799.
Bredt u. May 42, 138.
Bredt u. Rübel 140.
Bruner 856.
Breteau 275.
Breuer u. Zincke 467.
Briggs 912.
Brigl 536.
Brochet 220, 393, 401, 806, 999.
Brodi 524.
Brömme u. Claisen 731.
Brown 894, 896.
Brown u. Carrick 400.
Brown u. Walker 521, 734.
Browning u. Ruß 927, 928.
Brücke 828, 837.
Brückner 11.
Brühl 75, 499, 543, 578, 761.
Brunck 426.
Brunel 395, 396, 470, 779.
Brunelt 992.
Bruner 431.
Bruner u. Czarnezki 1000.
Bruner u. Dluska 1000.
Bruner u. Kozak 992.
Bruner u. Lahocinski 922, 1000, 1039.
Bruner u. Vorbrodt 1000.
Bruni u. Tornani 760.
Brunner u. Krolikowsky 1009.
Brunner u. Rapin 250, 391.
Bruylants 808.
Bryant 927.
Bryckner u. Wagner 473.
Bucherer 69, 193.
Bucherer u. Schenkel 775, 778.
Buchka, v. 212.
Buchner 83, 285, 523, 801, 822, 823.
Buchner u. Antoni 842.
Buchner, E., Buchner, H. u. Hahn 831, 840, 841.
Buchner u. Darapsky 801.
Buchner u. Dessauer 801.
Buchner u. Duchaček 842.
Buchner u. Fritsch 801, 823.
Buchner u. Gaunt 845.
Buchner u. Meisenheimer 445, 839, 842.
Buchner, Meisenheimer u. Schade 121.
Buchner u. Papendiek 524.
Buchner u. Rapp 826.
Buckney 343.
Buddeberg 655, 667.
Bulk 508.
Bülow 99, 801.
Bülow u. Grotowsky 729.
Bülow u. Sicherer v. 730.
Bunsen u. Roscoe 916.
Burgers u. Chapmann 999.
Burrows u. Turner 369.
Busch u. Dietz 113.
Busch u. Rast 81, 304.
Busch u. Stöve 298, 404, 408, 409, 411.
Busch u. Weiß 104, 328.
Busse u. Kraut 493.
Butlerow 295, 461, 494, 533, 617, 666, 768, 771, 772.
Butlerow u. Goriainow 771.
Byk 311, 1024.
Byvanck 304.

Cahen u. Hurtley 10.
Cahours u. Étard 83.
Cahours u. Hofmann 173.
Cain 157.
Calm 585.
Calmels u. Gossin 529.
Camps 17, 487.
Cannizzaro 30, 203, 240.
Carius 164, 606, 778.
Caro 51, 54, 59, 69, 91, 101, 117, 144, 145, 146, 147, 148, 155, 156, 176, 604, 685, 705.
Carrara 391.
Carrasco 285.
Carrasco u. Padoa 285, 428.
Carré 347.
Carrick 522, 579, 703, 767.
Case 919.
Casella & Co. 726.
Caspary u. Tollens 266, 305.
Castle u. Loewenhardt 492.
Cavalier 510.
Cawley 1036.
Cazeneuve 618.
Ceresole 38, 522.
Chalanay u. Knoevenagel 655.
Challenger u. Kipping 864.
Chancel 1034, 1036.
Chapman 391.
Chapman, Chadwick u. Ramsbottom 954, 958, 959, 975, 1008.
Charon 201.
Charon u. Dugoujon 812.
Chastaing 924, 925, 965, 976, 985, 1015.
Chattaway 124, 475, 762, 1035.
Chattaway u. Ingle 105.
Chavastelon 813.
Chem. Fabrik Buckau-Magdeburg 601, 825.
Chem. Fabrik Grünau 63.
Chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul 372, 604.
Chem. Fabrik Sandoz 7.
Chem. Fabrik vorm. Schering 208, 709, 789.
Chem. Werke Dr. Byk 243.
Chevreul 914.
Chilesotti 322, 418.

Chininfabriken Zimmer & Co. 250, 251.
Chiozza 128, 691.
Ciamician 914.
Ciamician u. Dennstedt 284.
Ciamician u. Magnaghi 284, 752.
Ciamician u. Silber 22, 34, 44, 47, 89, 199, 203, 212, 221, 258, 340, 471, 493, 554, 612, 759, 963, 964, 966, 967, 969, 970, 971, 972, 974, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 989, 990, 992, 993, 994, 995, 997, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1008, 1009, 1011, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1024, 1025, 1026, 1028, 1029, 1031, 1032.
Cibulka 605.
Ciusa 244, 1015, 1036.
Ciusa u. Bernardi 790.
Ciusa u. Milani 201, 984, 994.
Ciusa u. Piergallini 49, 984, 993, 994, 1001.
Claasz 92, 360, 364, 366.
Claesson 162, 163, 507.
Claisen 39, 314, 320, 391, 457, 465, 501, 514, 530, 538, 576, 577, 578, 579, 588, 589, 590, 591, 637, 638, 654, 658, 659, 661, 684, 687, 688, 691, 693, 694, 695, 700, 704, 728, 729, 730, 741, 796, 807, 810, 813, 821, 822, 825.
Claisen u. Claparède 693, 694, 704.
Claisen u. Crismer 527, 767, 796.
Claisen u. Ehrhardt 729.
Claisen u. Ewan 730.
Claisen u. Feierabend 591, 729.
Claisen u. Haase 658, 659, 661, 662.
Claisen u. Lowman 589, 654, 728.
Claisen u. Manasse 38, 39.
Claisen u. Matthews 704.
Claisen u. Meyerowitz 730.
Claisen u. Ponder 576, 693, 694.
Claisen u. Roosen 18.
Claisen u. Shadwell 320, 666.
Claisen u. Stylos 730, 731.
Claisen u. Thomson 320.
Clarke 295.
Clarke u. Lapworth 800.
Claus 31, 62, 163, 212, 230, 665, 790, 799.
Claus u. Burstert 15.
Claus u. Collischonn 142.
Claus u. Jaeck 101.
Claus u. Pieszeck 15.
Claus u. Spruck 298.
Claus u. Trainer 686.
Claus u. Wimmel 13.
Claus u. Wollner 572.
Clemmensen 206, 231, 233.
Clemmensen u. Heitman 490.
Cloëz 914, 994.
Cloëz, Kopp v. u. Will 993.
Cobenzl 354.
Coebergh 935.
Coblentz 919, 925.
Coblentz u. Kahler 930.
Cohen 209, 983, 1006.
Cohen u. Calvert 23.
Cohen u. Dakin 335.
Cohen u. Harrison 23.
Cohen u. Mc. Candlish 335.
Cohn 716, 774.
Coehn 898, 903, 960, 965, 973, 977.
Coehn u. Becker 918, 929, 954, 960, 973, 998.
Coehn u. Prigent 965.
Coehn u. Stuckard 964.
Coehn u. Tramm 959.
Coehn u. Wassiljewa 960, 964.
Cohnheim 831, 837.
Cole 1913.
Colman u. Perkin jun. 618.
Combes 230, 449, 570, 654.
Combes u. Le Bel 871.
Comstock 449.
Conant 780.
Conant, Hartshorn u. Richardson 781.
Connstein, Hoyer u. Wartenberg 531, 834.
Conrad 527.
Conrad u. Bischoff 38, 89, 736.
Conrad u. Epstein 542.
Conrad u. Hodgkinson 736.
Conrad u. Schulze 155.
Consortium für elektrochem. Industrie, Nürnberg 816.
Conzetti 708, 710.
Cooper-Hewitt 928, 930.
Copisarow 648.
Cornelson u. Kostanecki v. 576, 693, 697.
Cornu 936.
Coupier 54, 426.
Courant u. Richter, V. v. 162.
Courtot 755.
Cousin u. Hérissey 94.
Crafts 166, 533.
Creighton 457.
Crépieux 717.
Croft-Hill 838.
Crookes 928.
Cross, Bevan u. Briggs 62, 124.
Cross, Bevan u. Heiberg 56, 425.
Crossley 745, 765.
Crossley u. Hampshire 93.
Crossley u. Le Sueur 118, 753.
Curtiss u. Tarnowski 38.
Curtius 99, 289, 325, 351, 486.
Curtius, Darapsky u. Müller 81.
Curtius u. Franzen 105, 328, 355.
Curtius u. Heidenreich 160.
Curtius u. Jay 351.
Curtius u. Kof 289.
Curtius u. Lang 160.
Curtius u. Thun 160.
Cusmano 334, 337, 411.
Czumpelik 367.

Dafert 46, 820.
Dahl 309.
Dakin 35, 117, 119, 123, 124.
Dale u. Schorlemmer 225.
Damsky 19.
Danckwortt 688.
Dangeard 936.
Darapsky 285, 801.
Darapsky u. Prabhakar 289, 328, 351.
Darzens 199, 264, 269, 283, 397, 450, 799.
Darzens u. Rost 230, 397.
Datta u. Chondhury 176.
Davy 998.
Debus 27, 31.
Decker 45, 46, 95, 722.
Decker u. Dunant 226.
Decker u. Felser 808.
Degen 725.
Dehn 170, 371.
Dehn u. Wilcox 173, 372 373.
Deichler u. Weizmann 61.
Delacre 701.

Delbrück 842.
Delépine 756.
Delépine u. Bonnet 31.
Delisle 473.
Dember 958.
Demole 538.
Denigès 425.
Denis 26.
Dennstedt 669.
Dennstedt u. Zimmermann 502.
Dernby 831.
Desgrez 811 817.
Descudé 442.
Dessaignes 10.
Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M. 241, 249, 604.
Deutsche Ton- u. Steinzeugwerke, A.-G. 896.
Deuß 162, 167.
Dhar 917, 961, 962, 969, 1021.
Dhar u. Mittra 917.
Dianin 94, 582, 607, 508, 609, 689.
Dieckmann 465, 473, 590, 657, 729.
Dieckmann, Hoppe u. Stein 465.
Dieckmann u. Kämmerer 469.
Dieckmann u. Kron 590.
Dieckmann u. Meiser 230.
Dieffenbach 6, 340, 344.
Diehl u. Einhorn 120.
Diels 730.
Diels u. Abderhalden 42, 260, 791.
Diels u. Durst 315.
Diels u. Fischer 20.
Diels u. Fritzsche 65.
Diels u. Johlin 730.
Diels u. Köllisch 730.
Diels u. Nawiasky 968.
Diels u. Paquin 20.
Diels u. Rhodius 210, 223, 266, 288, 349.
Diels u. Salamon 341.
Diels u. Staehlin 36, 85, 722.
Diels u. Stephan 217.
Diels u. Uthemann 160.
Diepolder 66.
Dietz 492.
Diez & Co. 130.
Dilthey 85.
Dimroth 66, 90, 316, 351, 391, 437, 443, 782.
Dimroth u. Fester 824.
Dimroth u. Fick 61, 198.
Dimroth, Friedemann u. Kämmerer 67.
Dimroth u. Pfister 351.
Dimroth u. Schmaedel v. 439.
Dimroth u. Schultze 67.
Dimroth u. Zoeppritz 563.
Dittmar u. Kekulé 528.
Ditz 426.
Dobbie u. Marsden 79.
Döbereiner 991.
Döbner 107, 197, 225, 268, 585, 632, 639, 640, 641.
Döbner, Miller v. 81, 85, 142, 720, 721, 738.
Döbner u. Stackmann 640.
Dobrzycki 672.
Dodge 200, 692.
Doelter 1040.
Donnan u. Polts 493.
Dony 844.
Dörken 172.
Dossios 117.
Dorp, van u. Harpe, de la 90, 258.
Dott 978.
Doughty 361.
Douris 262, 286, 399.
Draper 915, 991.
Drießen 903.
Druce 85.
Duden 83, 300, 793.
Duden u. Lemme 765.
Duffy 537.
Dufraisse 1008.
Dumas 999.
Dumas u. Péligot 495.
Dumas u. Stas 26.
Dumreicher 436.
Dünschmann 437.
Dünschmann u. Pechmann 522.
Dunstan u. Dymond 996.
Dupont 132.
Dyson u. Harden 431, 973, 998.
Dziewoński u. Suknarowski 90.

Easterfield u. Taylor 459.
Ebelmen 991.
Eberhard, O. 614.
Eberhardt u. Welter 475.
Eckert u. Steiner 433.
Eckert u. Tomascheck 96, 228.
Eder 914, 959, 972, 991, 1035.
Eder-Valenta 972.
Edinger 142, 436.
Edmed 107, 127.
Egoroff 474.
Ehrlich, F. 123, 870, 872.
Ehrlich, P. u. Bertheim 171, 368, 370, 419.
Ehrlich, P. u. Benda 226.
Ehrlich, P. u. Karrer 170.
Ehrlich, P. u. Sachs, F. 557, 577.
Eibner 358.
Einhorn 31, 120, 128, 278, 487, 489, 502, 504, 505, 515.
Einhorn u. Frey 471.
Einhorn u. Holland 502.
Einhorn u. Konek de Norwall 529, 545.
Einhorn u. Ladisch 528.
Einhorn u. Lauch 61.
Einhorn u. Lumsden 279.
Einhorn u. Meyenberg 279, 515.
Einhorn u. Rassow 515.
Einhorn u. Sherman 107.
Einhorn u. Willstätter 78, 278, 279.
Ekbom 366.
Ekecrantz u. Ahlquist 467, 468.
Eckert u. Hofmann 227.
Eckert u. Pollak 212, 224.
Elbers 84, 289.
Elbs 58, 209, 233, 237, 322, 338, 391, 448, 449, 573, 582, 646, 734, 883.
Elbs u. Bauer 636.
Elbs u. Kopp 346, 347.
Elbs u. Lerch 58, 94.
Elbs u. Schmitz 212.
Elbs u. Silbermann 322.
Elbs u. Steinicke 639.
Elektrochem. Werke in Berlin 255.
Elektrochemische Werke, Bitterfeld 600.
Ellis u. Mc. Elroy 432.
Ellis u. Wells 976.
Eltekow 469, 745, 808.
Emde 214, 286, 311.
Emde u. Runne 214.
Emery 306.
Emmerich 287.
Emmerling 13, 838.
Emmerling u. Engler 209.
Emmert 229, 282, 311.
Emmert u. Dorn 282.
Emmert u. Herterich 215, 282.

Engel 787, 788, 789, 872.
Engeland 126.
Engelhorn 753, 754.
Engels 862.
Engler 487, 496.
Engler u. Bauer 732.
Engler u. Dengler 701.
Engler u. Dorant 1004, 1019.
Engler-Höfer 907.
Engler u. Leist 213.
Engler u. Weisberg 423.
Enke 321.
Entat 930.
Epps, van u. Reid 456.
Epstein 706.
Erdmann 68, 107, 176, 210, 275, 401, 434, 482, 590, 704, 798, 809.
Erdmann u. Bedford 401.
Erdmann u. Köthner 815.
Erdmann u. Makowka 812, 814.
Erdmann u. Schultz 528.
Erlenbach 41.
Erlenmeyer 128, 266, 482, 528, 769, 772, 819, 1027.
Erlenmeyer u. Lipp 780.
Erlenmeyer u. Rosenhek 61.
Erlenmeyer jun. 162, 213. 849, 858, 867.
Errera 13.
Ertschikowsky 11, 462.
Erwig u. Königs 441.
Escales 509, 570.
Eschweiler 22.
Étard 6, 36, 62.
Eudoxia 913.
Euler, A. u. Euler, H. 96.
Euler, H. 826, 989.
Euler, H. u. Cassel 968.
Euler, H. u. Kullberg 839.
Euler, H. u. Lindberg 984.
Euler, H. u. Lindner 840.
Euler, H. u. Ohlsen 969.
Euler, W. 752.
Everatt 864, 865.
Everding 557.
Eykman 471, 475, 759, 760, 806.
Eyvindt-Boedtker 978.

Fabinyi 576, 587, 683, 685, 686, 695.
Fabinyi u. Széki 129.
Fabriques de produits de chimie organique de Leire 22.
Fabry u. Buisson 930.
Fahlberg u. List 15.
Fahrion 400, 908.
Fahrion, Muspratt 423.
Fajans 457.
Fanto 240.
Faraday 877, 893.
Faragher u. Garner 745.
Fargher 368.
Farmer 146.
Fasbender 162.
Faworsky 461, 469, 471, 809, 811, 812, 816, 819.
Fay 992.
Fazi de, Rom. u. Fazi de, Rem. 927.
Fecht 663, 664, 994.
Fehling 29, 33, 48, 145, 202, 243, 726, 836, 838, 992, 994.
Feíst 714.
Feist u. Arenstein 863.
Fenton 46, 50, 124, 125, 424.
Fenton u. Jackson 25, 424.
Fenton u. Jones 50, 425.
Fenton u. Ryffel 123.
Ferko 594, 595, 602, 603.
Fernbach u. Wolff 837.
Feuerstein 697.
Feuerstein u. Lipp 687, 689.
Feulgen 406.
Feyer 889.
Fichter 216.
Fichter u. Alber 471, 472, 757.
Fichter u. Beck 366.
Fichter u. Beißwenger 247.
Fichter u. Bernoulli 361.
Fichter u. Bonhôte 6, 8, 14.
Fichter u. Braun 163, 166, 167, 364.
Fichter u. Elkind 371.
Fichter u. Herbrand 246.
Fichter, Kiefer u. Bernoulli 472, 754, 758.
Fichter u. Latzko 472, 757.
Fichter u. Schonlau 164.
Fichter u. Sjöstedt 166.
Fichter u. Sonneborn 753.
Fichter u. Stocker 43, 56, 268, 278.
Fichter u. Thamm 361.
Fichter u. Uhl 56.
Fichter u. Wenk 163, 164, 166.
Fierz u. Weißenbeck 338.
Fileti 857.
Filette 856.
Findlay, Hickmans 485.
Finkelstein 303, 612, 767.
Finkenbeiner 857.
Firnbach 837.
Fischer, B. u. Trost 148.
Fischer E. 25, 28, 32, 47, 48, 49, 104, 156, 158, 165, 193, 202, 211, 217, 242, 243, 255, 273, 285, 290, 302, 305, 306, 327, 328, 329, 334, 348, 350, 362, 398, 434, 451, 456, 466, 467, 468, 475, 486, 498, 502, 503, 510, 514, 517, 526, 529, 534, 538, 541, 543, 544, 547, 548, 552, 572, 578, 582, 584, 590, 591, 593, 630, 545, 707, 711, 713, 723, 726, 817, 820, 838, 849, 852, 857, 858, 859, 869, 870, 871, 907.
Fischer, E. u. Bergmann 498, 503, 504, 517, 526, 530, 536, 539, 540, 541, 542, 543, 546.
Fischer, E., Bergmann u. Schotte 302.
Fischer, E. u. Braun 856.
Fischer, E. u. Brieger 821, 856.
Fischer, E. u. Bülow, C. 658, 659.
Fischer, E. u. Carl 857, 858.
Fischer, E. u. Ehrhardt 159.
Fischer, E. u. Fischer, O. 54, 55, 225, 357, 587, 608, 642, 670.
Fischer, E. u. Flatau 855.
Fischer, E. u. Freudenberg 517, 525, 526.
Fischer, E. u. Gerlach 285.
Fischer, E. u. Grävenitz, v. 858.
Fischer, E. u. Grob 290.
Fischer, E. u. Hagenbach 859.
Fischer, E. u. Helfferich 511, 535.
Fischer, E. u. Hertz, J. 871.
Fischer, E. u. Herz 243.
Fischer, E. u. Heß 63, 725.
Fischer, E. u. Hirschberger 25, 32, 189.
Fischer, E. u. Hoffa 261.
Fischer, E., Holzapfel u. v. Gwinner 855.
Fischer, E. u. Jacobs 859, 860.
Fischer, E. u. Jourdan 725.
Fischer, E. u. Kametaka 243.
Fischer, E. u. Knoevenagel 793.

Fischer, E. u. Kuzel 320.
Fischer, E. u. Lindner 839.
Fischer, E. u. Lipschitz 362.
Fischer, E. u. Meyer 32.
Fischer, E. u. Mouneyrat 858, 859.
Fischer, E. u. Pfeffer 506.
Fischer, E. u. Piloty 243.
Fischer, E. u. Raske 528, 789.
Fischer, E., Rohde u. Brauns 856.
Fischer, E. u. Röder 82, 788, 794.
Fischer, E. u. Ruff 124.
Fischer, E. u. Scheibler 863, 870.
Fischer, E., Scheibler u. Groh 859.
Fischer, E. u. Schlotterbeck 789.
Fischer, E. u. Seuffert 305.
Fischer, E. u. Speier 455, 479, 482, 484, 485, 487.
Fischer, E. u. Tafel 25.
Fischer, E. u. Tiemann 33.
Fischer, E. u. Wagner 713.
Fischer, E. u. Warburg 870.
Fischer, E. u. Weichhold 859.
Fischer, E. u. Zemplen 859.
Fischer, F. 910, 926, 952, 953.
Fischer, F. u. Braehmer 975, 1038.
Fischer, F. u. Prziza 907.
Fischer, F. u. Schneider 144.
Fischer, F. u. Schrader 600.
Fischer, H. u. Bartholomäus 523.
Fischer, O. 29, 55, 81, 281, 287, 557, 569, 585, 587, 633, 678, 679, 707, 708, 717.
Fischer, O. u. Chur 46.
Fischer, O. u. Fränkel 675.
Fischer, O. u. Fritzen 195.
Fischer, O. u. Heiler 101.
Fischer, O. u. Hepp 101, 342, 359, 475.
Fischer, O. u. Koerner 591, 727.
Fischer, O. u. Neundlinger 46, 427.
Fischer, O. u. Renouf 197.
Fischer, O. u. Schmidt 54, 55, 708.
Fischer, O. u. Stark 679.
Fischer, O. u. Trost 100.
Fischer, O. u. Wacker 342.
Fischer, P. 320.
Fittica 197.
Fittig 12, 106, 107, 253, 267, 472, 473, 617, 753, 754, 757, 769, 772, 1001.
Fittig u. Ammann 203.
Fittig u. Barringer 267, 268.
Fittig u. Binder 1000.
Fittig u. Buri 268.
Fittig u. Clutterbuck 811.
Fittig u. Dorn 474.
Fittig u. Erdmann 715.
Fittig u. Fränkel 769.
Fittig u. Kettner 767.
Fittig u. Luib 757.
Fittig u. Ostermayer 135, 988.
Fittig u. Pletzinsky 618.
Fittig u. Remsen 203.
Fittig u. Rühlmann 192.
Fittig, Schaeffer u. König 617.
Fittig u. Weinstein 268.
Fittig u. Wolff 485.
Fittig u. Wurster 266, 769.
Flawitzky 114, 461, 474, 747, 770.
Fleischer 232.
Fleischhauer, H. 579.
Fleming, Struthers 443.
Fleury 171.
Flückiger 798.
Flürscheim 344, 485, 705, 797.
Fokin 270, 274, 393, 410, 417, 763.
Fokin-Willstätter 403, 406, 411, 415.
Fölsing 902.
Fomin u. Sochanski 762.
Forcrand, de 6.
Formhals 220.
Forrer 130, 683.
Forster 158.
Forster u. Fierz 351.
Forster u. Spinner 293.
Forster u. Thornley 288.
Forster u. Zimmerli 160, 352.
Förster 873, 878, 893, 897.
Fortner 142, 489.
Fosse 94, 191, 670.
Fossek 20.
Fourcroy 914.
Fourneau u. Vila 324.
Fournier 26, 29, 259, 262.
Fowler 991.
Francesconi u. Bresciam 152.
Franchimont 441, 497, 528, 665.
Franchimont u. Erp, van 328.
Franchimont u. Klobbie 163.
Francis 158, 162.
Franck 271.
Franck, H. 144.
Franke 31.
Franke u. Pollitzer 985.
Fränkel 392, 444.
Fränkel u. Hamburg 836.
Frankland 295, 406.
Frankland u. Duppa 391, 588.
Frankland u. Frew 871.
Frankland, Heathcok u. Hartle 509.
Frankland, Mc. Gregor 485.
Franzen u. Kraft 84.
Franzen u. Stieldorf 220.
Franzis 805.
Freer u. Gibbs 923, 959, 984.
Freer u. Lochmann 700.
Freer u. Novy 442.
Frerichs 401.
Freudenberg 411, 531, 536.
Freund, A. 618.
Freund, M. 24, 29, 327, 521, 713.
Freund u. Bredenberg 190, 284.
Freund u. Finzi 247.
Freund u. Fleischer 683.
Freund u. Gudemann 115.
Freund u. Lebach 713.
Freund u. Paradies 133, 164.
Freund u. Schönfeld 250.
Freund u. Speyer 147, 331, 580, 591, 700, 728.
Freund u. Will 30.
Freundler u. Sevestre 148.
Freundlich 897.
Freundlich u. Rona 897, 903.
Frey u. Horwitz 717.
Freyß 441.
Friedberger u. Shioji 927.
Friedel 202, 207, 849.
Friedel u. Balson 36.
Friedel u. Crafts 16, 56, 389, 446, 450, 538, 552, 553, 557, 560, 561, 570, 617, 634, 639, 642, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 651, 652, 715, 739, 907.
Friedel u. Silva 119, 207.
Friedländer 92, 154, 220, 321, 357, 604, 710, 711, 713, 736, 740, 1013, 1040.
Friedländer, Bezdrik und Königer 196.

Friedländer u. Chmelewsky 163.
Friedländer u. Göhring 576, 710, 711.
Friedländer u. Henriques 29.
Friedländer u. Lazarus 797.
Friedländer u. Löw-Beer 17.
Friedländer u. Lucht 362.
Friedländer u. Mähly 797.
Friedländer u. Neudörfer 683.
Friedländer u. Ostermaier 142, 320.
Friedländer u. Weinberg, A. 585.
Friedrich 811, 819.
Fries 169, 259, 308, 364.
Fries u. Fickewirth 266.
Fries u. Hasselbach 91.
Fries u. Hempelmann 66.
Fries u. Lindemann 66, 221.
Fries u. Schürmann 363, 365.
Fries u. Vogt 365.
Fries u. Volk 166.
Friswell 1017.
Fritsch 55.
Fritsch u. Buttenberg 816.
Fritzsche 236.
Fromm 366.
Frost 559, 579, 703.

Gabriel 38, 80, 81, 169, 216, 284, 305, 306, 320, 546, 645, 720, 774, 1014.
Gabriel u. Colman 81, 92, 130, 220, 306, 546.
Gabriel u. Deutsch 361, 362.
Gabriel u. Eschenbach 214.
Gabriel u. Gerhard 337.
Gabriel u. Leupold 92, 236.
Gabriel u. Neumann 720.
Gabriel u. Pinkus 80, 164, 293.
Gabriel u. Stelzner 318, 573.
Gadamer 408.
Gal 533.
Galle 642, 644.
Gambarjan 146, 299.
Ganassini 990, 995.
Gandurin 750.
Gattermann 59, 169, 176, 205, 338, 339, 363, 443, 447, 451, 452, 567, 570, 571, 589, 627, 647, 648, 652, 728, 910.
Gattermann u. Hartmann 530.
Gattermann u. Hölzle 157.
Gattermann u. Koch 450, 648, 740.
Gattermann u. Ritschke 343.
Gattermann u. Rossolmyo 652.
Gattermann u. Schmidt, G. 652.
Gattermann u. Schmidt, R. 336.
Gattermann u. Wichmann 106.
Gaudion 398, 456.
Gauthier 254, 821.
Gautier 176, 666, 999.
Gay, Ducelliez u. Raynaud 435.
Gay-Lussac u. Thénard 914.
Gazdar u. Smiles 166, 364.
Gebhard, K. 922, 924, 976, 1041.
Gebliard 924.
Gehlhoff 930, 954, 955.
Geigy 54.
Geigy & Co. 288, 706, 708.
Geigy u. Koenigs 36, 572, 577.
Geipert 674.
Geitel 486, 518.
Genvresse 36, 436.
Georgievics, v. 58, 130.
Gerber-Keller 607.
Gerhardt 1001.
Gerichten, v. 12.
Geselschap 829.
Ges. f. chem. Industrie 604, 709.
Geßner 436.
Geuther 197, 297, 329, 588.
Gibbs 981, 982.
Gildemeister-Hoffmann 986, 1026.
Gill 614.
Gillet 748, 756.
Girsewald, v. 323, 909.
Gladstone 301.
Gladstone u. Tribe 294, 295.
Glaser 92, 103, 395, 780, 812.
Glaeßner 420, 830, 832.
Glücksmann 10, 11.
Gnehm u. Bänziger 433.
Godchot 119, 246, 274.
Godlewski 763.
Göhring 972.
Göldberg 452, 915.
Goldberg u. Nimerovsky 452, 453.
Goldmann 37.
Goldschmidt, C. 335.
Goldschmidt, H. 142, 152, 267, 291, 293, 455, 477, 491, 521, 525, 1014.
Goldschmidt, H. u. Larsen 431, 434.
Goldschmidt, H. u. Reinders 475.
Goldschmidt, H. u. Schultheß 292.
Goldschmidt, H. u. Sunde 392.
Goldschmidt, St. 105.
Goldschmiedt 136, 221.
Goldstein 94, 607, 926, 975, 1038, 1040.
Goldzweig u. Kaiser 717.
Gomberg 54, 159, 443, 448, 570, 766.
Gomberg u. Cone 55, 566.
Göpner, C. 509.
Gordin 493.
Gorodetzky u. Hell 566, 614.
Gorter 536.
Gortner 959.
Goerz, Akt.-Ges. 928, 930, 954, 955.
Gräbe 59, 62, 64, 93, 115, 129, 176, 188, 196, 221, 231, 234, 237, 273, 309, 367, 487, 488, 495, 496, 535, 593, 594, 722, 763.
Gräbe u. Aubin 135, 690.
Gräbe u. Caro 225.
Gräbe u. Gfeller 141.
Gräbe u. Glaser 274, 594.
Graebe u. Guye 720.
Gräbe u. Hönigsberger 63, 136.
Gräbe u. Juillard 611.
Gräbe u. Liebermann 62, 222, 236, 273.
Gräbe u. Peter 135.
Gräbe u. Philips 59.
Gräbe u. Rateanu 36.
Gräbe u. Rostowzew 115, 715.
Gräbe u. Schulteß 167.
Gräbe u. Stindt 90.
Gräbe u. Trümpy 134, 230.
Gräbe u. Ullmann 86.
Grabowsky 163, 679.
Graff 350.
Grandmougin 130, 217, 219, 222, 323, 354.
Grandmougin u. Leeman 158.
Grandmougin u. Michel 154, 353.
Granger 862.
Grätz 897.
Graziani u. Bovini 1035.
Green 70.

Green, Marsden u. Scholefield 604, 605.
Green u. Price 820.
Green u. Rowe 151.
Green u. Wahl 88, 128.
Green u. Wolff 69, 222.
Green u. Woodhead 69.
Greene 300.
Gresly 715.
Griepentrog 680.
Grieß 356.
Grießheim-Elektron 13, 57, 63, 224.
Griffith u. Strutt 958.
Grignard 553, 619, 620, 621, 625, 739, 749.
Grignard u. Reif 563, 756.
Grignard u. Tissier 296.
Grimaux 23, 421.
Grimaux u. Lauth 23.
Griner 93, 201, 631, 816, 818.
Grönewald 441, 497.
Gros 1041.
Großmann, v. 811.
Grotthuß, v. 915, 916.
Grotthuß-Draper 915.
Groves 62.
Grucarevic u. Merz 568.
Grün 144, 480, 538, 539.
Grünacher 144.
Grützner 829.
Guareschi 241, 248, 789.
Guerbet 125, 248, 671, 672.
Guichard 170, 172, 368.
Guillemard 666.
Günther 862.
Gurewitsch 573.
Gurgenjanz u. v. Kostanecki 611.
Gustavson 435, 447, 470, 560, 561, 570, 618.
Gustavson u. Bruner 431.
Gustavson u. Demjanow 303, 471, 809.
Gutmann 300, 358, 360, 365.
Gutzeit 522, 657.
Guye u. Jordan 856.
Guyot u. Gry 122.
Guyot u. Kovache 191.
Gyemant 892.
Gyr 485.

Haackh 906.
Haarmann u. Reimer 128, 696
Haber 49, 880, 882, 962.
Haber u. Foster 962.
Haber u. Schmidt 339.
Haber u. Schmitt 158.
Hafner 838, 839.
Hagemann 265.
Hahn u. Geret 831.
Haitinger 365.
Halban 391.
Halban u. Hecht 391.
Halban u. Kirsch 391.
Halberkann 797.
Haller 157, 263, 538, 539, 637.
Haller u. Guyot 493.
Haller u. Held 667.
Ham 339.
Hamel, du, de Monceau 913.
Hammarsten 831, 832, 833.
Hamonet 449, 573, 620.
Hanhart 615.
Hanriot u. Sainte-Pierre 670.
Hantzsch, A. 79, 80, 351, 356, 392, 480, 493, 588, 711, 732, 1015, 1034, 1036.
Hantzsch u. Glover 130.
Hantzsch u. Jochem 356.
Hantzsch u. Lehmann 626, 791.
Hantzsch u. Pohl 475.
Hantzsch u. Schultze 332.
Hantzsch u. Vock 156, 358.
Hanusch 766.
Harden u. Joung 842.
Hardin 102.
Harries 39, 112, 131, 132, 159, 215, 248, 263, 291, 310, 693, 695, 745, 748, 750, 752, 777, 790, 791.
Harries u. Antoni 330, 751.
Harries u. Boegemann 200.
Harries u. Eschenbach 263, 264.
Harries u. Gley 791.
Harries u. Gollnitz 791.
Harries u. Haarmann 128, 129, 790.
Harries u. Hübner 761.
Harries u. Jablonski 150, 329, 791.
Harries u. Kaiser 264.
Harries, Kötschau u. Albrecht 310.
Harries, Koetschau u. Fonrobert 131.
Harries u. Lehmann 330.
Harries u. Lénárt 9.
Harries u. Majima 293.
Harries u. Matfus 790, 791.
Harries u. Mayrhofer 150, 790.
Harries u. Müller 120, 263.
Harries u. Osa, de 293, 751.
Harries u. Pappos 112.
Harries u. Roeder 330, 758, 791.
Harries u. Schauwecker 111.
Harries u. v. Splawa-Neyman 303.
Harries u. Schönberg 745, 751.
Harries u. Thieme 131.
Harries u. Türk 131.
Hartmann 933.
Hasenbäumer 171.
Haubner 776.
Hauser u. Klotz 456.
Häussermann 134, 426.
Häussermann u. Martz 15.
Haußknecht 109, 474, 818.
Haworth u. Perkin jun. 618.
Hazura 109.
Hay 509.
Heffter 33, 360.
Heim 682.
Heimrod 235.
Heinemann 601, 820, 825.
Heinichen 359.
Helferich u. Dommer 311.
Hell u. Hägele 618.
Hell u. Rothberg 613, 614.
Hell u. Weinzweig 613.
Heller, G. 34, 49, 70, 134, 193, 283, 337, 344, 475, 519, 572, 586, 587, 714, 715, 1019.
Heller, G. u. Schülke 561, 564, 586, 587.
Heller, G. u. Tischner 337, 818.
Heller, G. u. Wunderlich 337, 703.
Hellot 913, 919.
Helmholtz, v. 897, 919, 924, 1035.
Hemilian 587, 669, 670.
Hemilian u. Schrank 669.
Hemmelmayr, v. 457.
Hempel 877.
Hemptinne, de 512.
Henderson u. Agnew 111.
Henle 244, 249, 266, 398, 435, 448.
Henri 926, 935.
Henri u. Wurmser 916.
Henrich 557, 560, 655, 657, 733.
Henrich, Taubert u. Birkner 317.
Henriques 329, 524, 525, 538, 541.
Henry 479, 500, 509, 620, 665, 667, 671, 749, 753, 778, 810.
Henry u. Ranc 984.
Hentzschel 207.

Hepner 136.
Hepp 57.
Heraeus 929, 930, 940, 947, 948, 950.
Herb 78.
Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik, Leprince u. Siveke 269, 400.
Herissey 839.
Herr 762.
Herran u. Chandé 587.
Herrmann 77, 240, 245.
Herschel 914.
Herschfinkel 959.
Herz, W. 388.
Herz u. Dick 391.
Herz u. Mylius 391, 1000.
Herzfeld 837.
Herzfelder 434.
Herzig u. Wengraf 194.
Herzig u. Wenzel 492, 493, 506.
Herzog 505.
Herzog u. Kruh 691.
Heß, K. 20, 45, 215, 271, 284, 362, 405, 407, 410, 476, 483.
Heß, K. u. Eichel 206.
Heß, K., Eichel u. Uibrig 45.
Heß, K. u. Leibbrandt 283, 417, 486.
Heß, K., Merck u. Uibrig 19, 22, 282, 284.
Heß, K. u. Meßmer 498, 504.
Heß, K., Meßmer u. Kletzl 525.
Heß, K. u. Stahlschmidt 304.
Heß, K. u. Wahl 500.
Heß, K. u. Wissing 283.
Hesse u. Zeitschel 489.
Hessert 245.
Heuk 703.
Heumann 580, 583, 603, 1040.
Heusler 776.
Heusler u. Schieffer 141.
Heyden, v. 128, 360, 394.
Hibbert 454, 747.
Hjelt, E. 512.
Higley 497.
Hildesheimer 80, 646, 691.
Hilditch 169.
Hilger 510.
Hill 819, 857.
Hill u. Torrey 692, 698.
Hilpert 392.
Hinrichsen 769.
Hinrichsen u. Kempf 271, 274, 275, 409.
Hinrichsen u. Triepel 789.
Hinsberg 166, 168, 365, 498, 1032.
Hinsberg u. König 319.
Hirosé 223.
Hirsch, B. 858.
Hirst u. Cohen 568, 639.
Höchster Farbwerke 8, 24, 55, 56, 63, 120, 166, 175, 197, 205, 214, 251, 287, 314, 321, 322, 326, 344, 346, 350, 353, 361, 363, 365, 368, 370, 371, 748, 783, 815, 888.
Hochstetter u. Kohn 789.
Hodgkinson 736.
Hoehn u. Reichardt 528, 529.
Hofacker u. Kehrer 516.
Hofer u. Jakob 322.
Hofer u. Moest 890.
Hoffmann-La Roche 284.
Hoffmaun L. u. Königs 283.
Hofmann, A. W. v. 14, 21, 28, 64, 78, 79, 95, 115, 116, 158, 170, 172, 273, 315, 348, 367, 420, 466, 609, 675, 724, 751, 752, 907.
Hofmann, A. W. v. u. Behrmann 252.
Hofmann, A. W. v. u. Geyger 102.
Hofmann, A. W. v. u. Cahours 535.
Hofmann, A. W. v. u. Ince 616.
Hofmann, F. u. Heyn 600.
Hofmann, K. A. 388, 421, 422, 424, 462, 814, 816.
Hofmann, K. A., Ehrhart u. Schneider 108.
Hofmann, K. A. u. Kirmreuther 783.
Hofmann, K. A. u. Narbutt, v. 783.
Hofmann, K. A., Quoos u. Schneider 63, 69, 424.
Hofmann, K. A. u. Sand 781, 782.
Hofmann, K. A. u. Schibste 240.
Hofmann, O. 657, 658.
Holde 766.
Holdermann 426, 438, 439, 440.
Hollemann 126, 127, 152, 211, 429, 610, 810, 813.
Holleman u. Aronstein 253.
Holmberg 162, 858.
Holt u. Baruch 816.
Holzmann 484.
Homberg 913.
Homer 601, 602.
Homolka 467.
Hoofer u. Mugdan 432.
Hoogewerff u. van Dorp 115, 136, 283.
Hope u. Perkin 805.
Hope u. Robinson 157.
Hopfgartner 891.
Hoppe-Seyler 56.
Hörbye 467, 468.
Hoering 443.
Hoering u. Grälert 1026.
Hoesch, K. 450, 451.
Hoesch, K. u. v. Zarcecki 451.
Hosaeus 676, 686, 687.
Houben, J. 200, 489, 499, 612, 620, 911, 912, 1032.
Houben, J. u. Arnold 999.
Houben, J. u. Führer 620.
Houben, J. u. Pfau 261, 279, 407, 410.
Houben, J. u. Schultze 1041.
Hoyer 531, 834.
Hubel, v. 921.
Huber, v. 585.
Hübl, v. 764, 765, 766.
Hübner 298, 593, 666.
Hübner u. Alsberg 162.
Hübner u. Lellmann 765.
Hudson 839.
Hugershoff 465.
Humboldt, A. v. 914.
Hutchinson 248.

Iljinsky 152, 437, 438.
Illig 893.
Ilosvay v. Nagy Ilosva 813.
Inanendra Nath Ray 448.
Inghilerri 985, 1001.
Ingle u. Mann 99.
Ingold 805.
Ipatiew 21, 202, 218, 231, 257, 260, 269, 275, 393, 402, 454, 470, 747, 756, 907, 908, 909.
Ipatiew u. Balatschinsky 208.
Ipatiew u. Dechanow 769.
Ipatiew u. Dowgelewitsch 471.
Ipatiew u. Huhn 470.
Ipatiew u. Ogonowsky 769.
Ipatiew u. Schulmann 458.
Irvine u. Cameron 473.

Isbert 538.
Israel 538.
Issoglio 234.

Jablonsky 193.
Jackson 285.
Jackson u. Koch 65, 142.
Jackson u. Rolfe 13.
Jacobs u. Heidelberger 314.
Jacobsen, O. 12, 13, 16, 103, 189, 298, 447, 573, 642, 643, 701.
Jacobsen, P., Fertsch u. Fischer 313.
Jacobsen, P. u. Turnbull 277.
Jacoby, M. 960.
Jäger 683, 685, 734.
James 666.
James u. Sudborough 818.
Jäneke 214.
Jannasch. 317.
Jannasch u. Rathgen 572.
Jannasch u. Weiler 12.
Janovsky 345.
Jansen 344.
Janssen 667.
Japp 1008.
Japp u. Klingemann 100.
Japp u. Michie 218, 443.
Jaubert 586.
Jeanrenaud 77.
Jegorow 761, 784.
Jellinek 220.
Jenkins 814.
Job 423.
Johns 321.
Johnson u. Guest 250, 325.
Johnson u. Hill 798.
Johnson u. Hodge 231.
Johnson u. Jones 746.
Johnson u. Mc. Intosh 1038.
Joist u. Löb 597.
Jolles 27.
Jones D. B. 613, 614.
Jones E. J. 656.
Jones W. 7. 469.
Jong, de 995, 1012, 1027, 1028, 1029, 1031.
Jörlander 443.
Jorissen 975, 983.
Jorissen u. Ringer 985.
Jourdan 468.
Jungfleisch 849.
Jungius 473.
Just 618.

Kablukow 778.
Kaeswurm 707, 708.
Kahl 685, 688, 706.
Kahlbaum 192.
Kahn u. Benda 174.
Kailan 959, 986, 989, 990, 992, 993, 1017.
Kalb 84, 369, 372, 775, 777.
Kalb u. Bayer 291.
Kalischer 38.
Kalle & Co. 92, 220, 318, 337, 412, 604, 710, 816.
Kallgren 521.
Kamm, Clugage u. Landstrom 199.
Kandurche 914, 924.
Kantorowicz, H. 557.
Kapf 221, 323.
Karo, W. 253.
Karrer 175, 368, 370, 1020.
Karrer, Rebmann u. Zeller 451.
Kastle u. Beatty 964.
Kaufler 733.
Kaufler u. Herzog 733, 734, 735.
Kaufler u. Pomeranz 666.
Kaufler u. Suchannek 96.
Kaufmann, A. 214.
Kaufmann, A. u. Albertini 46.
Kaufmann, A., Kunkler u. Payer 215, 294.
Kaufmann, A. u. Müller 204, 288.
Kaufmann, A. u. Rothlin 142.
Kauffmann, H. 203, 212, 647.
Kauffmann, H. u. Fritz 194.
Kauffmann, H. u. Grombach 194.
Kauffmann, H. u. Pannwitz 194.
Kaufmann, V. 92, 634.
Kayser 924.
Kegel 639.
Kehrmann 70.
Kehrmann u. Havas 82.
Kehrmann u. Micewicz 72.
Kehrmann u. Nossenko 365.
Kehrmann u. Poplawski 102.
Keiser 814.
Kekulé 74, 268, 297, 298, 317, 474, 475, 560, 734.
Kekulé u. Anschütz 106.
Kekulé u. Fleischer 74, 197.
Kekulé u. Linnemann 162.
Kekulé u. Schrötter 470.
Kekulé u. Strecker 474.
Kelbe, W. u. Pfeiffer 12, 13, 15.
Kelber, C. 143, 265, 270, 275, 286, 299, 395, 396, 397, 401, 404, 409, 908.
Kelber u. Schwarz 206, 254, 271, 363, 412, 474.
Kempf, R. 62, 63, 65, 88, 134, 145, 271, 404, 425, 504, 549, 557, 577, 736, 1004.
Kempf, R. u. Moehrke 64.
Kempf, Th. 63.
Kempf, Th. u. Kolbe 733.
Kenyon 854, 855.
Kernbaum 923, 958, 975.
Kerp 210, 212, 213, 700.
Kerp u. Müller 700.
Kersten, F. 324.
Keßler 425.
Kjeldahl 426.
Kiliani 27, 28, 32, 41, 193, 202, 425, 468.
Kiliani u. Kleemann 193.
Kiliani u. Schäfer 47.
Kindler 111.
Kindler u. Dehn 367.
Kinzlberger 250.
Kipping u. Hall 751.
Kipping u. Salway 141.
Kircher 233.
Kishner 157, 206, 231, 272, 289, 309, 444, 793.
Kistiakowski 920, 959.
Kitching 926.
Klages 189, 190, 191, 253, 255, 258, 259, 464, 620, 625, 745, 749, 759.
Klages u. Allendorff 209, 210, 231.
Klages u. Eppelsheim 41.
Klages u. Stamm 230, 310.
Klason 433.
Kleeberg 687.
Kliegl 294.
Kliegl u. Huber 327.
Klimont 400.
Klingemann 196.
Klinger 554, 961, 1006.
Klinger u. Lonnes 226, 611.
Klinger u. Pitschke 342, 347.
Klinger u. Staudke 554.
Kloeppel 175.
Knapp 322.
Knecht 220, 326, 354.
Knecht u. Hibbert 220, 221, 225.
Knecht u. Thompson 350.
Knecht u. Unzeitig 93.
Knick 44.
Knöfler u. Boeßneck 710.
Knorr, 89, 90, 133, 159, 197, 305, 522, 523, 856.
Knorr u. Ach 44.
Knorr u. Duden 83, 238, 793.

Knorr u. Heß 231, 523.
Knorr u. Klotz 234.
Knorr u. Lange 523.
Knorr u. Rabe 284.
Knorr, Rothe u. Averbeck 473.
Knoevenagel 213, 442, 467, 469, 564, 580, 581, 655, 697, 705, 707, 724, 740, 777, 800, 803.
Knoevenagel u. Beer 699.
Knoevenagel u. Bergdolt 77.
Knoevenagel u. Blach 699.
Knoevenagel u. Chalanay 89, 467.
Knoevenagel u. Heckel 430.
Knoevenagel u. Klages 76.
Knoevenagel u. Lange 775.
Knoevenagel u. Mottek 706.
Knoevenagel u. Ruschhaupt 697.
Knoevenagel u. Schwartz 699.
Knoevenagel u. Tomascewsky 430.
Knoevenagel u. Walter 581, 682.
Knudsen 44, 287.
Knueppel 85, 722.
Koch 59, 798.
Kock 318.
Kögel 918.
Koehl u. Dinter 788.
Kohler 303, 756, 793, 802, 803, 805, 806, 1041.
Kohler u. Johnstin 802.
Kohler u. Steele 445.
Kohlmann 999.
Kohn, L. 691.
Kohn, M. 215, 700, 789.
Kohn u. Bum 436.
Kohn u. Müller 436.
Koelichen, K. 466, 700.
Koelker 831.
Kolbe 297, 733, 734, 764.
Kolbe u. Lautemann 298.
Kolbe u. Schmitt 960.
Kolbe u. Wischin 245.
Kollaritz u. Merz 584, 715.
Komppa 138, 208, 218, 266, 291, 581, 706, 769, 855.
Kondakow 450, 462, 562, 569, 570, 585, 746, 773, 783, 799.
König 766, 829.
Königs 79, 190, 283, 304, 358, 605, 806.
Königs u. Happe 27, 282, 307.
Königs u. Heymann 17.
Königs u. Hoffmann 142.
Koenigs u. Jaeschke 558.
Königs u. Knorr 528.
Königs u. Schönewald 761, 777.
Koninck, de u. Grandry 319.
Konowalow 74, 155, 332, 445, 462, 746.
Konrad u. Bischoff 522.
Kopp u. Joseph 934.
Kopp u. Will 914.
Korczynski 448.
Korczynski u. Mrozinski 450.
Korczynski u. Piasecki 313.
Korn 58, 229, 611.
Korndörfer 498.
Körner 817.
Körner u. Menozzi 755, 788, 849.
Kornfeld 959.
Korschun 523.
Kossel u. Obermüller 543, 544.
Kostanecki, v. u. Gurgenjanz 226.
Kostanecki, v. u. Heller 231.
Kostanecki, v. u. Lampe 193, 198.
Kostanecki, v. u. Roßbach 694.
Kostanecki, v. u. Tambor 533.
Kötz 76.
Kötz u. Rosenbusch 265.
Kötz u. Schäffer 205, 417.
Kovache 194.
Kowalski 58, 1009, 1036.
Krafft 29, 128, 151, 188, 200, 230, 240, 251, 255, 267, 366, 433, 471, 749, 808, 809.
Krafft u. Forster 364.
Krafft u. Göttig 618.
Krafft u. Merz 433.
Krafft u. Moye 250.
Krafft u. Reuter 471, 809, 813.
Krafft u. Roos 490, 491.
Krafft u. Stöcker 168.
Kraft 190.
Krakau 1023.
Krämer u. Spilker 806.
Krannichfeldt, v. 296.
Krapiwin 450, 799.
Krassuski 778.
Kraut 30, 189, 500, 528.
Kreis 501.
Kremann 521, 541.
Kretzschmar 874.
Kronstein 434.
Krösche 347.
Kruis 424.
Krupp, Friedrich 531.
Krutwig 425.
Kuch u. Retschinsky 946.
Kühling 628, 629.
Kühn u. Liebert 165, 176.
Kukuritschkin 471, 809.
Kümmel 922, 924.
Kunkell u. Eras 304.
Kunkell u. Gotsch 304, 619.
Kunkell u. Koritzky 619.
Kunz 315, 919.
Kunz-Krause 978, 990.
Kunz-Krause u. Manicke 978, 992.
Kusnetzow 427.
Küster u. Stallberg 314, 700.
Kutscheroff 462, 814, 816.
Kyriakides 454.

Laan v. d. 1000.
Laar 103.
Labbé 775, 777.
La Coste 174, 369.
La Coste u. Sorger 593.
Ladenburg 78, 234, 250, 281, 282, 298, 426, 475, 528, 589, 634, 679, 751, 752, 855, 860, 862.
Ladenburg u. Adam 282.
Ladenburg u. Hundt 856.
Ladenburg u. Rügheimer 53.
Lagermark 811.
Lagermarck u. Eltekoff 462, 812, 815.
Lalande, de 59.
Lallemand 1006.
Landau 991.
Landauer u. Weil 225.
Landolt 173, 932, 933.
Lang 7, 20, 42, 63.
Lange, M. 565, 566, 608.
Langheld 123, 761.
Langlois 450.
Lapworth 468, 469, 800.
Lapworth u. Leuton 208.
Lapworth, Pearson u. Haworth 335.
Lassar-Cohn 550, 556, 577.
Laubé 452.
Laurent 134.
Laurent u. Gerhardt 641.
Lautemann 192, 296, 533.
Laves 167.
Law 442.
Law u. Perkin 6, 9.
Lebach 687.
Lebedew 840, 841.
Le Bel 871, 872.

Le Blanc 237.
Le Blanc u. Eckhardt 145.
Le Blanc u. Plaschke 420.
Le Bon 929.
Lecher 450, 568.
Lederer 31, 168, 366, 441, 672, 687.
Lederer-Manasse 672, 686, 740.
Leeds 56, 63, 979.
Leent, van 766.
Lehmann, H. 925, 1040.
Lehmann, H., Engelhardt u. Stübel 925.
Lehmann, O. 934.
Lellmann u. Geller 79.
Lellmann u. Mayer 316.
Lellmann u. Reusch 79.
Lemay u. Jaloustre 976.
Lemoine 22, 985, 992, 1023, 1025.
Lenard 957, 975, 1038.
Lenz 932, 935.
Lermontoff, Julie 158.
Leroux 274.
Leroy 435, 436.
Lespieau 810.
Lespieau u. Bourguel 810.
Lespieau u. Garreau 810.
Lespieau u. Vavon 254.
Lespieau u. Viguier 818.
Lesser 67.
Lesser u. Weiß 167, 168, 366.
Leuchs, H. 445.
Leuchs, H. u. Bormann 859.
Leuchs, H. u. Brewster 859.
Leuchs, H. u. Möbis 296.
Leuchs, H. u. Wutke 449, 568.
Leuchs, H., Wutke u. Gieseler 568.
Leuckart 162, 365, 652.
Leuckart u. Schmidt, M. 652.
Levene u. Taylor 200.
Levene u. West 118.
Levi 669.
Levy u. Curcho 77.
Levy u. Wolffenstein 862.
Lewkowitsch 519, 524, 856, 871.
Ley 474.
Ley u. Ulrich 330.
Lidholm 998.
Lieb 368.
Lieben 551, 563, 691, 960.
Lieben u. Rossi 199.
Lieben u. Zeisel 261.
Liebermann 58, 95, 197, 220, 222, 224, 236, 273, 303, 308, 519, 582, 609, 615, 649, 650, 651, 714, 764, 767, 796, 810, 858, 1002, 1010, 1011, 1012, 1023, 1026, 1027.
Liebermann u. Finkenbeiner 764, 858.
Liebermann u. Fischer, O. 197.
Liebermann u. Flatau 609.
Liebermann u. Giesel, F. 499.
Liebermann u. Gimbel 223, 227, 611.
Liebermann u. Hartmann 806.
Liebermann u. Herrmuth 95.
Liebermann u. Homeyer 817.
Liebermann u. Hörmann 441.
Liebermann u. Jakobson 229, 611.
Liebermann u. Lindenbaum 685, 688, 689.
Liebermann u. Paal 772.
Liebermann u. Pleus 437.
Liebermann u. Sachse 437, 810, 818.
Liebermann u. Scholz 128, 308.
Liebermann u. Seidler 688.
Liebermann u. Spiegel 273.
Liebermann u. Topf 197, 223.
Liebermann u. Zsuffa 223, 634, 650.
Liebig, J. 20, 122, 535, 570,
Liebig, J. u. Wöhler 211.
Liebmann, Ad. 672.
Liechte u. Kempe 433.
Liepmann 233.
Lifschitz 81, 914.
Lifschitz u. Joffé 1021.
Limmer 921, 922.
Limpach 131.
Limpricht 233, 240, 343, 360, 572, 647.
Limpricht u. Schwanert 817, 818.
Lindner 870.
Linnemann 207, 245, 260, 266, 301, 772.
Lintner 835, 836.
Lippmann 154, 465, 725, 799.
Litthauer 367.
Llorens 688.
Löb, W. 121, 339, 344, 346, 421, 560, 592, 596, 597, 733, 959.
Loeb u. Schmiedeskamp 1040.
Lobry de Bruyn 47, 342.
Lochowicz 712.
Locquin 859.
Löffler 307.
Löffler u. Kaim 483.
Löffler u. Thiel 307.
Löffler u. Tschunke 748.
Loose 443.
Lorenz 570.
Losanitsch 300, 327.
Lösner 343.
Lossen 134, 501, 519, 606, 809.
Lossen u. Dorno 814.
Lossen u. Gerlach 753.
Lourenço 297.
Lovén 162, 824, 857, 862.
Loevenhart 834.
Loew 21, 260, 406, 420, 423, 430, 705, 960.
Loew u. Asö 474.
Löwe 718.
Löwenherz 512.
Löwig 972.
Lucas 273.
Luckiesh 928.
Luff 129, 320.
Lukaschewicz 168.
Luther, R. 914, 918, 923.
Luther u. Goldberg 431, 916, 998.
Luther u. Weigert 1024, 1034.

Mc. Gee, J. M. 580.
Mc. Gowan 163.
Mc. Kenzie 856, 858.
Mc. Kenzie u. Clough 856, 858, 859.
Mc. Kenzie u. Humphries 857, 868.
Mc. Kenzie u. Walker 858.
Mc. Kenzie u. Wren 857.
Mc. Landau 973.
Mc. Lennan u. Shaver 973.
Mc. Lewis, Cudmore u. Mc. Cullagh 962.
Mackenzie 754.
Madelung 91, 292, 324.
Magnus 834.
Mai 358.
Majert 331.
Majewski 42.
Majima 100.
Majima u. Nakamura 231.

Mailhe 208, 255, 288, 290, 355, 398, 401, 430, 446, 456, 457, 458, 460.
Mailhe u. Godon, de 28, 418, 430, 455, 456, 457.
Mailhe u. Murat 326.
Maire 770.
Makowka 421.
Malaguti 487, 488.
Maly 163, 165, 960.
Mameli u. Patta 369.
Manasse 38, 52, 672, 686.
Manasse u. Rupe 139.
Manchot 92, 462, 689, 782.
Manchot u. Herzog 158.
Mannich 286, 408, 411, 428, 593, 701, 935.
Mannich u. Hâncu 137.
Mannich u. Tiele 214.
Maquenne 441.
Marasse 196.
March 655.
Marckes u. Mc. Kenzie 487.
Marckwald 163, 851, 852, 856, 860, 862, 868, 1034, 1035.
Marckwald u. Axelrod 856.
Marckwald u. Biltz 1034.
Marckwald u. Chwolles 493.
Marckwald u. Dettmer 116.
Marckwald u. Ellinger 164.
Marckwald u. Frahne 775.
Marckwald, Klemm u. Trábert 365.
Marckwald u. Mc. Kenzie 513, 868.
Marckwald u. Meth 855.
Marckwald u. Meyer 136, 158, 164.
Marckwald u. Paul 869.
Marcuson 762, 806.
Marie, Marquis u. Birckenstock 249.
Marignac 134.
Marino, Betti u. Mayer, M. 863.
Markownikoff 74, 78, 207, 287, 436, 768, 769, 778.
Markownikoff, Zelinsky u. Aschan 272.
Marle, van u. Tollens 676, 677, 687.
Marmier 973.
Marquart 928.
Marqueyrol u. Muraour 72.
Marschalk 210.
Martin 842.
Martindale 79.
Martinet 438.
Martinsen 440.
Mascarelli 819, 1025.
Maschhaupt 929.
Maschinenfabrik Kupfermühle 938, 939.
Mason u. Dryfoos 48.
Mason u. Wilson 420.
Massol 969.
Massol u. Faucon 935, 998.
Masson 749.
Matignon 812.
Matteucci 999.
Matthews 431, 809.
Matthews u. Dewey 962, 991.
Matthews u. Hodgkinson 666.
Matuschek 959.
Maurain u. Warcollier 927.
Mauthner 126, 452.
Mayer u. English 232.
Mayer, A. u. Meisenheimer 833.
Mayer, E. 961.
Mayer, F. 166, 226, 616.
Mays 830.
Mazé 914.
Mazurewitsch 795.
Mazzara 672, 707, 708.
Medlock, Nicholson, Girard u. Laire, de 54.
Meerwein 462, 473, 553, 573, 805.
Meerwein u. Emster, van 471.
Mees u. Clarke 934.
Meigen 401.
Meigen u. Bartels 401.
Meigen u. Normann 101, 104.
Meisenheimer 30, 121, 146, 316, 341, 455, 797, 865.
Meisenheimer, Gambarjan u. Semper 839.
Meisenheimer u. Hesse 148, 341.
Meisenheimer u. Patzig 341.
Meißel 449, 573, 575, 654.
Meister, Lucius u. Brüning, v. 685, 692, 700, 721, 730.
Melikoff 780.
Melsens 998.
Menaul 961.
Mendius 250.
Menozzi u. Appiani 849.
Menschutkin 391, 477, 749.
Menschutkin u. Konowalow 462, 470.
Merck 211, 215, 281, 441, 497, 508.
Merling 19, 147, 244, 278.
Merz 669.
Merz u. Effront 357.
Merz u. Müller 569.
Merz u. Ris 80, 284.
Merz u. Weith 197, 600, 606, 608.
Messel 775.
Messerschmidt 267, 301, 394, 769.
Messinger 305.
Mett 829.
Mettler 241, 249.
Meunier 431.
Meyer, A. 38, 667.
Meyer, E. v. 728.
Meyer, Fr. J. 936.
Meyer, H. 17, 227, 487, 488, 489, 492, 493, 495, 496, 497, 763, 764.
Meyer, H., Bondy u. Eckert 72, 96.
Meyer, H. u. Eckert 981, 982, 1024.
Meyer, H. u. Hofmann, A. 87, 93, 597, 598, 599, 966, 981.
Meyer, J. 298.
Meyer, K. 57, 96, 223.
Meyer, K. u. Sander 222.
Meyer, K. u. Schlösser 96.
Meyer, K. H. 391, 392, 466, 473, 904.
Meyer, K. H. u. Berzius 905, 906.
Meyer, K. H. u. Elbers 341.
Meyer, K. H. u. Gottlieb-Billroth 341.
Meyer, K. H. u. Orthner 910.
Meyer, K. H. u. Reppe 341.
Meyer, K. H. u. Wertheimer 473.
Meyer, L. 188, 431.
Meyer, L. jun. 858.
Meyer, L. jun u. Stein 858.
Meyer, R. 30, 52, 223, 354, 594.
Meyer, R. u. Friedland 195, 359.
Meyer, R. u. Hoffmeyer 195.
Meyer, R. u. Jugilewitsch 493.
Meyer, R. u. Marx, K. 494.
Meyer, R. u. Saul 210.
Meyer, R. u. Rosicki 980.
Meyer, R. u. Sundmacher 719.
Meyer, R. u. Tanzen, A. 595.
Meyer, R. u. Tögel 621.
Meyer, R. u. Wesche 343.

Meyer, V. 14, 327, 434, 448, 487, 523, 557, 559, 567, 571, 572, 655, 669, 703, 751.
Meyer, V. u. Askenasy 175.
Meyer, V. u. Constam 333, 334, 346.
Meyer, V. u. Demuth 327.
Meyer, V. u. Hartmann 175.
Meyer, V. u. Heyl 309.
Meyer, V. u. Hoffmann 331.
Meyer, V. u. Jacobson 487.
Meyer, V. u. Lecco 350.
Meyer, V. u. Locher 154, 333, 334.
Meyer, V. u. Müller 434, 435, 470.
Meyer, V. u. Oelkers 655.
Meyer, V. u. Petrenko-Kritschenko 434.
Meyer, V. u. Pond 470.
Meyer, V. u. Wachter 175.
Meyer, V. u. Wurster 669.
Meyer, Wildermann 973, 998.
Michael 302, 303, 308, 391, 474, 487, 493, 521, 587, 716, 723, 728, 764, 769, 778, 803, 804, 810, 815, 818, 819, 824.
Michael u. Adair 715.
Michael u. Browne 819.
Michael u. Brunel 768.
Michael u. Freer 803, 804.
Michael u. Hartmann 771.
Michael u. Leupold 470.
Michael, Luehn u. Highbee 823.
Michael, Norton 13.
Michael u. Oechslin 487.
Michael u. Palmer 468.
Michael, Scharf u. Voigt 470.
Michael u. Schultheß 303, 804.
Michael u. Leighton 769.
Michael u. Zeidler 470.
Michaelis 107, 163, 171, 172, 173, 174, 305, 346, 368, 372.
Michaelis u. Behn 305.
Michaelis u. Bressel 353.
Michaelis u. Bruder 171.
Michaelis u. Claessen 104.
Michaelis u. Flemming 367,
Michaelis u. Genzken 173.
Michaelis u. Gleichmann 172. 372.
Michaelis u. Godchaux 364.
Michaelis u. Kammerer 171.
Michaelis u. Köhler 170, 171, 172, 368.
Michaelis u. Kotelmann 155.
Michaelis u. La Coste 171, 173.
Michaelis u. Lampe 83.
Michaelis u. Lösner 171, 368, 369.
Michaelis u. Loth 167.
Michaelis u. Paneck 174.
Michaelis u. Richter 175.
Michaelis u. Rabinerson 370.
Michaelis u. Rotter 174.
Michaelis u. Schäfer 158, 305.
Michaelis u. Schenk 172, 173.
Michaelis u. Schultz 368, 370, 372.
Michaelis u. Soden, v. 173.
Michaelis u. Sudendorf 18.
Michaelis, Voß u. Greiß 18.
Michaelis u. Weber 173.
Michaud 936.
Michaud u. Fidel Tristan 934, 936.
Michler 56, 210, 633, 724.
Michler u. Dupertuis 633, 724.
Michler u. Hanhardt 633.
Michler u. Pattinson 97, 605, 607.
Miethe u. Lehmann 923.
Miethe u. Stenger 935.
Mignonac 287, 288, 398, 401.
Miklaschewsky 461, 773.
Milbauer 972.
Miller, v. 18, 142, 352, 444.
Miller, v. u. Döbner 17, 18.
Miller, v. u. Hofer 735.
Miller, v. u. Plöchl 55.
Miller, v. u. Rohde 36, 240.
Millon 962.
Mills 16, 121.
Milly u. Motard 529.
Minunni 790.
Minunni u. Rap 100.
Miquel 833.
Mixter 343.
Moest 116.
Möhlau 70, 71, 102.
Möhlau u. Heintze 35, 210.
Möhlau u. Kahl 705.
Möhlau u. Klopfer 210.
Möhlau u. Koch 685.
Möhlau u. Oehmichen 359.
Mohr 160.
Mohrmann 426, 438.
Moissan 253.
Moissan u. Mouren 601.
Mokiewsky 779.
Molinari 755.
Molinari u. Fenaroli 784.
Moll 833.
Möller 264.
Monnet, Reverdin u. Nölting 13.
Montagne 914, 298, 448, 487, 914, 929.
Montagne u. Moll van Charante 210.
Moore 363.
Morell 422.
Morell u. Crofts 48, 425.
Morgan u. Burgess 325.
Morgan u. Vining 372.
Morren 960.
Moser, A. 873.
Mott u. Bedford 927, 928.
Mouneyrat 433, 434.
Mourélo 1036, 1040.
Moureu 201, 820.
Moureu u. Delange 253, 732, 810, 812, 816, 817.
Moureu u. Desmots 812.
Moureu u. Dufraisse 922, 976.
Moureu u. Lazennec 821. 822.
Moureu u. Mignonac 21, 420.
Moureu, Murat u. Tampier 754.
Mulder 421.
Müller 81, 433, 436, 763, 767.
Müller, E. 204, 307, 349, 873.
Müller, Hugo 47.
Müller, J. A. 691.
Müller, M. 775, 776.
Müller-Pouillet 892.
Mulliken 735.
Mumm u. Beth 282.
Münch 207.
Mutscheller 901.
Mylius 58.
Mylo 452.

Nametkin u. Posdnjakowa 156.
Nastjukow 762.
Nathan, F. L. u. Rintoul, W. 509.
Nathanson 896.
Naumann, Moeser u. Lindenbaum 425.
Nef, U. 33, 121, 221, 467, 637, 746, 774, 810, 812, 813, 814, 816, 976.
Nencki 12, 91, 449, 501, 562, 573, 574, 575, 584. 707, 717.
Nencki u. Giacosa 56, 58.
Nencki u. Reddelin 560.

Nencki u. Schmid 717.
Nencki u. Lieber 716, 829.
Neogi 699.
Neogi u. Chowdhuri 398.
Nernst 389, 464, 520, 916, 918, 922, 930, 972.
Neubauer 990.
Neubauer u. Flatow 58.
Neubauer u. Fromherz 37.
Neuberg 26, 33, 46, 123, 124, 193, 201, 243, 424, 734, 843, 867, 919, 921, 969, 976, 984, 989, 990, 992, 993, 994, 995, 996.
Neuberg u. Federer 868.
Neuberg u. Gallambos 921.
Neuberg u. Nord 209, 218.
Neuberg u. Peterson 921.
Neuberg u. Pollak 511.
Neuberg u. Rosenthal 843.
Neuberg u. Schewket 921.
Neuberg u. Schwenk 291, 1040.
Neuberg u. Schwarz 921
Neuberg, Scott u. Lachmann 125.
Neuberg u. Tomminaga 128.
Neuberg u. Wohlgemuth 25.
Neumann, Möser u. Lindenbaum 422.
Neumann u. Schneider 462, 816.
Neustädter 691.
Neville 268.
Newth 454, 748.
Newbury u. Chalkin 796.
Newbury u. Chamot 796.
Niementowski, v. 197, 628.
Nièpce, de St. Victor u. Corvisart 919, 920, 991.
Nierenstein u. Greenwood 312.
Nietzki 71, 102, 221, 225, 318, 710.
Nietzki u. Benckiser 65.
Nietzki u. Bernard 609.
Nietzki u. Geese 153.
Nietzki u. Hagenbach 316.
Nietzki u. Kehrmann 65, 152, 155.
Nietzki u. Moll 516.
Nivière 204, 263, 323.
Noad 12.
Nölting 55, 683.
Nölting u. Boasson 329.
Nölting u. Fourneaux 343, 345, 348.
Nölting u. Meyer, A. 716.
Nölting u. Stricker 345.
Nord 201, 204, 336, 410.
Normann 39, 269, 400.
Norris u. Couch 450.
Norris, Thomas u. Brown 763, 768.
Norton u. Noyes 595.
Nottbohm 776.
Noyes 12, 825.
Noyes u. Hall 465.
Noyes u. Howell 818.

Obermiller 438, 544.
Oechsner, de Coninck u. Derrien 612.
Oddo u. Sessa 121.
Odell u. Hines 695.
Ofner 26.
Oehlert, H. 321.
Ohm 897.
Oker-Blom 927.
Oldenberg 412.
Oliveri-Mandalá 801, 802, 807, 822.
Oliveri-Mandalà 1008.
Oliveri-Mandalà u. Calderaro 1008.
Oliveri-Mandalà u. Coppola 824.
Ölverwertungsgesellschaft Magdeburg 269.
Onufrowicz 615.
Opolski 999.
Oppenheimer, C. 826.
Oppenheim u. Pfaff 17.
Orechoff u. Konowalow 748.
Orechoff u. Meerson 748.
Orloff 420.
Orndorf u. Bliß 96.
Orndorff u. Cameron 981.
Orndorff u. Newbury 691.
Ornstein 432.
Örtel, W. 962.
Orton u. Coates 1015.
Osborne 838, 839.
Osborne u. Campbell 835.
Ostrogowich u. Silbermann 100.
Ostromißlensky 762, 850.
Ostwald 388, 464, 477, 512, 520, 521, 529, 535, 915, 916.
Ostwald-Luther 875.
O'Sullivan u. Tompson 838, 839.
Ott 409, 411.
Öttel 875.
Otto, R. 166, 168, 363, 364, 365, 485, 810, 819.
Otto, R. u. Lüders 167.
Otto, R. u. Ostrop 169.
Otto, R. u. Otto, W. 505.
Otto, R. u. Pauly 168.
Otto, R. u. Rössing 169, 364.
Otto, R. Rössing, Troger 360, 364.
Otto, R. u. Schiller 360, 363.
Otto u. Verley 128.
Otto, Th. 587, 647.
Overbeck 109, 151, 818.

Paal 203, 261, 403, 408, 412, 413, 421, 436, 610, 659.
Paal u. Amberger 271, 412, 413.
Paal u. Bodewig 518.
Paal u. Gerum 250, 271, 292, 323, 403, 412, 413.
Paal u. Hartmann 254, 257, 270, 323, 408, 409, 412, 413.
Paal u. Heupel 810.
Paal u. Hoffmann 522.
Paal u. Hohenegger 253, 413.
Paal u. Kühn 80.
Paal u. Oehme 412.
Paal u. Roth 271, 412.
Paal u. Schultze 1008.
Paal u. Schwartz 253, 257, 412, 413.
Paal-Skita 403, 411.
Paal u. Windisch 270.
Pabst, H. 549.
Padoa 284, 1035.
Padoa u. Bovini 1035.
Padoa u. Foresti 1035.
Padoa u. Graziani 1035.
Padoa u. Minganti 1035.
Padoa u. Ponti 285, 399.
Padoa u. Santi 1035.
Padoa u. Tabellini 1035.
Padoa u. Zazzaroni 1035.
Page 431, 432, 433.
Pagenstecher 297, 301, 746, 754.
Paliner 373.
Paliner u. Dehn 170, 371.
Palomaa, M. H. 494.
Pannwitz 647.
Pasteur 831, 847, 848, 858, 869, 871.
Pasteur, Leverkühn, Kastner 1015.
Pastureau 35.
Paternò 434, 554, 612, 914, 1005.
Paternò u. Chieffi 89, 997, 1005, 1006.
Paternò u. Forli-Forti 1006.
Paternò u. Maselli 1003.

Paternò u. Traetta-Mosca 1005.
Patterson u. Montgomerie 392.
Paul 266.
Pauly 41, 116, 205, 291, 361.
Pauly u. Alexander 296.
Pauly u. Gundermann 91.
Pauly u. Neukam 778.
Pauly u. Weir 493.
Pawlow 828, 829, 830.
Pechmann, v. 18, 38, 40, 86, 99, 100, 352, 487, 488, 505, 506, 507, 566, 626, 627, 702, 714, 801, 823.
Pechmann, v. u. Baltzer 133.
Pechmann, v. u. Bauer 86.
Pechmann, v. u. Burkard 801.
Pechmann, v. u. Dahl 217.
Pechmann, v. u. Jonas 310.
Pechmann, v. u. Nold 158, 334, 358.
Pechmann, v. u. Runge 86, 355, 356.
Pechmann, v. u. Vanino 146.
Pechmann, v. u. Welsh 304.
Peine 691.
Pekelharing 829.
Pelletier 991.
Peratoner 818.
Pereira 696, 700.
Perger, v. 223, 254.
Perkin 58, 467, 474, 584, 630, 740, 741, 855, 896, 1013.
Perkin u. Briggs 527, 530.
Perkin u. Kipping 218.
Perkin u. Meldrum 279.
Perkin u. Pratt 343.
Perkin, Roberts u. Robinson 39.
Perkin u. Sprankling 664.
Perkin jun. 660, 662.
Perkin jun. u. Obrembsky 660, 661.
Perrier 447, 560, 562.
Perrier u. Caille 210.
Peters 542.
Petersen 485, 733, 734, 890.
Petrenko-Kritschenko 655.
Petrenko - Kritschenko u. Schöttle 237.
Pétricou 434.
Pfaundler 768.
Pfeiffer 20, 474, 480, 563, 1012, 1019.
Pfeiffer u. Kramer 1019.
Pfeiffer u. Sergiewstaja 316, 705.
Philips 173, 328, 373.
Philostratos 913.
Phipson 1036.
Piccard 225, 639.
Piccard u. Larsen 452.
Pickard 855.
Pickard u. Kenyon 854, 855.
Pickard u. Yates 855.
Picon 812.
Pictet u. Athanasescu 863.
Pictet u. Gams 209.
Pictet u. Gonset 240.
Pictet u. Patry 46, 61, 423.
Pidduck 924, 954.
Pierron 331.
Piloty 34, 491.
Piloty u. Ruff 149, 150, 189, 291, 332.
Piloty u. Schwerin, Graf 149.
Piloty, Wilke u. Blömer 223.
Pinner 81, 243, 777, 796, 818.
Pinnow 318.
Pinnow u. Pistor 342.
Piria 240, 324.
Piutti 849.
Planche 991.
Plauson u. Vielle 208.
Plinius 913.
Plotnikow 914, 916, 924, 934, 959, 962, 964, 965, 972, 973, 976, 978, 982, 983, 997, 1000, 1001, 1011.
Poggendorf 898.
Pogorshelski 763.
Pollux, Julius 913.
Pomeranz 467.
Ponzio 152, 155, 333, 349.
Ponzio u. Busti 152.
Pope 863.
Pope u. Gibson 862.
Pope u. Harvey 861, 864.
Pope u. Neville 865.
Pope u. Peachey 861, 862, 864, 865.
Pope u. Perkin jun. 753.
Pope u. Read 857, 862.
Pope u. Rich 862.
Pope u. Wallach 855.
Poppel 962.
Porcher 91.
Porter u. Steel 57.
Posner 330, 551, 581, 585, 614, 681, 790, 797, 798.
Posner u. Aschermann 143.
Posner u. Oppermann 330.
Posner u. Rohde 790.
Pospjechoff 758.
Pottevin 492.
Pougnet 962, 968, 969, 977, 1007.
Prager 168, 487.
Preiswerk, A. 479, 512.
Prentice 779.
Preuner 733.
Preuner u. Ludlam 733.
Pribram 836.
Pribram u. Franke 985, 1024.
Priebs 581, 681.
Priestley 913.
Prileschajew 112.
Pringsheim 934.
Pringsheim u. v. Meerkatz 32.
Pringsheim u. Noth 285, 394.
Prins 799.
Prinskorn 500.
Proost 855.
Prudhomme 103.
Pschorr 294, 559, 584, 723, 724.
Pschorr u. Buckow 724.
Pschorr u. Jaeckel 724.
Pschorr u. Knorr 37.
Pschorr u. Pfaff 524, 766.
Pschorr, Wolfes u. Bukow 452, 724.
Pum 811.
Pummerer 166.
Pummerer u. Göttler 40, 228, 288.
Purdie 538, 542, 796, 850.
Purdie u. Bolam 857.
Purdie u. Marschall 538, 542, 796, 857.
Purdie u. Walker 850, 856, 857, 871.
Puxeddu 353, 355, 967, 986.
Pyman 143, 169.

Quarzlampen-Gesellschaft Hanau 950, 952.
Quincke 898.

Rabe 44, 417, 474, 805.
Rabe u. Hunnius 293.
Rabe u. Jantzen 445.
Rabe u. Pollock 76.
Radziewanowsky 448, 573, 643.
Radziewanowski u. Gulewitsch 573.
Radcziewanowski u. Schramm 998, 999.
Radziszewski 56, 617, 1001.
Raichstein 758.

Raikow 419.
Raikow u. Raschtanow 30.
Ramberg 857, 1007.
Rance u. Wurmser 1006.
Raschig 23.
Rasinsky 500.
Rath 485.
Rathjen 228.
Rattner 655.
Rave u. Tollens 676.
Ray 913.
Rayleigh, Lord 975.
Raymann 32.
Reboul 768, 769, 819.
Reddelien 562, 569, 585, 725, 1010.
Redsko 817.
Reformatzky 176, 485, 758, 779.
Reformatzki u. Protopopoff 758.
Reformatzki u. Schischkowski 758.
Reich u. Köhler 767.
Reicher, L. Th. 511, 512. 520, 521, 1000.
Reikow 700.
Reimer, K. 567, 606, 635, 636, 768.
Reimer, K. u. Tiemann 635, 636.
Reimer, K. u. Will 474.
Reimer, Marie 1031.
Reinau 914.
Reinhard 315.
Reinking, Dehnel u. Labhardt 775.
Reissert 127, 246, 557.
Reissert u. Grube 165, 318.
Reissert u. Holle 103.
Remse 559.
Renard u. Franc 607.
Renz u. Loew 713.
Reuß 892.
Reuter 11.
Reutt u. Pawlewski 1036.
Reverdin 443.
Reverdin u. Harpe, de la 440.
Reverdin u. Nölting 135.
Reychler 176, 462, 490. 773, 861.
Reynolds u. Taylor 961.
Rheinische Campherfabrik 298.
Ribaud 935.
Ribaud u. Wood 935.
Richard 469.
Richardson 990, 996.
Richardson u. Fortley 983.
Richter, V. v. 7.
Richter-Anschütz 998.
Riedel, J. D., Akt.-Ges. 205, 250, 749, 756.
Riedel u. Schulz 789, 790, 793.
Riiber 107, 129, 297, 770, 1026, 1028.
Riiber u. Berner 780.
Rimbach 856.
Rimini 232, 729.
Rinkes 116.
Rinne 796.
Ris u. Simon 88.
Risse 324.
Rivett 475.
Robert 1010.
Robin 151, 153.
Robiquet 718.
Rodatz 104.
Rogow 558, 677, 691, 692, 708.
Rohde 18, 721.
Rohde u. Dorfmüller 58, 198.
Rohde u. Schwab 493.
Röhm 301.
Roloff 1007, 1011, 1022.
Römer 224, 998.
Rondel Le Sueur 123.
Rosanoff u. Prager 483, 487.
Roscoe-Schorlemmer 59.
Rosenmund 242, 292, 408, 411, 681.
Rosenmund u. Harms 453.
Rosenmund u. Heise 246. 312.
Rosenmund u. Struck 453.
Rosenmund u. Zetzsche 21, 242, 299, 306, 308, 409.
Rosenstiehl, 59, 198.
Rosenthal 97, 1040.
Rosenthaler 840.
Roser u. Haseloff 818.
Roß 928, 962.
Rossi 200, 665.
Rotering 217, 233.
Roth, C. F. 594.
Roth u. Behrens 498.
Rothe 474.
Rothenburg, v. 822.
Roush 889.
Rousset 216.
Roussin 315.
Rowe 152.
Royal Baking Powder Comp. 201.
Różycki, L. 573, 654.
Ruff 124, 425.
Ruff u. Ollendorf 124, 867.
Ruggli 325, 811.
Rugheimer 89.
Ruhemann 797, 821, 823, 824, 825, 1023, 1026, 1041.
Ruhemann u. Beddow 821.
Ruhemann u. Browning 804.
Ruhemann u. Cunnington 821, 824.
Ruhemann u. Stapleton 821, 823.
Ruhstrat 874.
Rumford 914, 932.
Ruoff 433.
Rupe 205, 796.
Rupe u. Ackermann 229. 403.
Rupe, Ackermann u. Takagi 205, 270, 394, 395, 396, 417.
Rupe u. Burgin 267.
Rupe u. Busolt 761.
Rupe u. Ebert 750.
Rupe u. Emmerich 256.
Rupe u. Jäggi 395.
Rupe u. Iselin 263.
Rupe u. Keßler 86, 289. 795.
Rupe u. Kerkovius 256.
Rupe u. Kloppenburg 500.
Rupe u. Läuger 248.
Rupe u. Liechtenhan 256.
Rupe u. Löffl 262.
Rupe u. Lotz 696.
Rupe u. Pfeiffer 754.
Rupe, Pfeiffer u. Splittgerber 472, 753.
Rupe u. Ronus 857.
Rupe, Ronus u. Lotz 753, 754.
Rupe u. Schlochoff 795.
Rupe u. Steinbach 53, 267.
Rupe u. Thieß 324.
Rupe, Werder u. Takagi 795.
Rupp 16.
Ruppel 901.
Russanow 434, 687.
Russig 65, 221.
Ruzicka 265, 272.
Ruzicka u. Fornasir 812.
Ryan u. Dunlea 697, 730.

Sabalilitschka 960.
Sabanejew 295, 301, 433. 771, 819.
Sabatier 278, 388, 429.
Sabatier u. Gaudion 77, 428. 430.
Sabatier u. Espil 401.

Sabatier u. Mailhe 22, 138, 217, 218, 240, 248, 262, 264, 269, 277, 282, 297, 300, 398, 428, 430, 445, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460.
Sabatier u. Murat 230, 312, 396, 455.
Sabatier u. Senderens 21, 201, 208, 218, 250, 252, 255, 257, 260, 264, 269, 274, 276, 277, 323, 393, 396, 397, 398, 400, 402, 427, 428, 429.
Sachs, F. 24, 248, 557, 702.
Sachs, F. u. Barschall 40.
Sachs, F. u. Ehrlich 40, 557.
Sachs, F. u. Everding 1017.
Sachs, F. u. Hilpert 930, 984, 1018, 1019.
Sachs, F. u. Kempf 9, 557, 736, 1014, 1017, 1018.
Sachs, F. u. Loevy 621, 625.
Sachs, F. u. Römer, A. 577, 581.
Sachs, F. u. Sachs, L. 622.
Sachs, F. u. Sichel 326, 737, 1017, 1018.
Sachs, F. u. Weigert 622.
Sachs, F. u. Wittaker 475.
Sagrebin 391.
Sakuray 978.
Salibil 999, 1001.
Salkowski, H. 482.
Salonina 32.
Salway 199, 493.
Sand 782.
Sand u. Singer 782.
Sandmeyer 443.
Sandmeyer, Geigy & Co. 228.
Sapper 426, 533.
Sawitsch 808.
Saytzew 107, 166, 245, 297, 364, 474, 747, 749, 771.
Saytzew-Wagner 769.
Schaarschmidt u. Thiele 144.
Schacht 164.
Schade 418.
Schall 733, 891, 926, 1041.
Schanz 921, 926, 929.
Schaer 49.
Scharwin u. Kusnezof 690.
Scharwin, Naumof u. Sandurin 690.
Schatzky, E. 482.
Schaum 914.
Scheele 529, 913, 919.
Scheiber 658, 664.
Scheiber u. Herold 765.
Scheiber u. Hopfer 765.
Scheibler 788, 860.
Scheibler u. Magasanik 857.
Scheibler u. Voß 590.
Scheibler u. Wheeler 856.
Scheibler u. Ziegner 590.
Scheiz 486.
Schepß 206.
Schering, chem. Fabrik 26, 42, 43, 58, 142, 215, 288.
Scheschukow 763.
Scheufelen 431, 435.
Schiaparelli 436.
Schicht, G. 208.
Schicht u. Grün 772.
Schiel 998.
Schiff 154, 288, 398, 564, 625, 718, 805.
Schiff u. Puliti 80.
Schilling 438.
Schimmel u. Co. 41, 76, 240, 489, 986, 1026.
Schimper 961.
Schlenk 84, 289, 784.
Schlenk u. Herzenstein 1037.
Schlenck u. Knorr 72.
Schlotterbeck 626, 627.
Schlubach 784.
Schluderberg 919.
Schmidlin 447, 620.
Schmidlin u. Escher 767.
Schmidlin u. Garcia-Baňus 54, 191, 194.
Schmidlin u. Huber 191.
Schmidlin u. Lang 560, 689, 690.
Schmidlin u. Massini 191, 195, 620.
Schmidt, A. 833.
Schmidt, E. 79, 214, 270.
Schmidt, E. u. Rumpel 214.
Schmidt, E. u. Wilkendorf 323.
Schmidt, H. 173, 372.
Schmidt, H. u. Schultz, G. 593.
Schmidt, J. 150, 437, 438, 474, 625, 635, 786, 807, 820.
Schmidt, J. u. Austin 786, 787.
Schmidt, J.-Claisen 695.
Schmidt, J. u. Fischer 274.
Schmidt, J. u. Kämpf 222, 224.
Schmidt, J. u. Leipprand 786.
Schmidt, J. u. Lumpp 224.
Schmidt, J. u. Sigwart 272.
Schmidt, J. u. Widman 154, 315, 324.
Schmidt, J. G. 576, 691, 693.
Schmidt, R. 314.
Schmidt, R. u. Tust 237.
Schmiedeberg 519.
Schmitt, 65, 103.
Schneider 907.
Schneider, B. v. 613.
Schneider, H. 70.
Schneider, W., Clibbens, Hüllweck, Steibelt 536.
Schneidewind 262.
Schnelle u. Tollens 32.
Schniter 64.
Schöfer 334.
Scholl 63, 95, 102, 150, 151, 154, 221, 223, 224, 228, 314, 327, 333, 448, 572, 601, 602, 653.
Scholl u. Berblinger 82, 236.
Scholl u. Dischendorfer 84.
Scholl u. Egerer 460.
Scholl u. Landsteiner 334.
Scholl u. Mansfeld 98, 565, 601, 602.
Scholl u. Neovius 37, 90, 224, 233.
Scholl u. Neumann 565.
Scholl u. Schwarzer 565.
Scholl u. Schwinger 135.
Scholl u. Seer 98, 233, 565.
Scholl, Seer u. Weizenböck 98, 601, 602, 616, 647.
Schöller 782.
Schöller, Schraut u. Essers 781.
Scholtz 697.
Scholtz u. Müller 862.
Scholtz u. Wolfrum 709.
Schönbein 976.
Schoorl u. van der Berg 968, 978.
Schöpff 313.
Schorlemmer 119.
Schorlemmer u. Morgan 768.
Schott u. Gen. 928, 934, 1038.
Schotten 78, 501.
Schotten-Baumann 481, 501.
Schrader 13, 135, 910.
Schramm 436, 1000.
Schramm u. Zakrzewski 1000, 1001.
Schraube 154, 342.
Schrauth 783.
Schrauth u. Friesenhahn 144.
Schreiner 485.
Schrohe 815.

Schröter, A. 500.
Schroeter, G. 807, 815.
Schroeter, Lichtenstadt u. Irineu 323.
Schultz 132.
Schultz u. Schmidt 346.
Schultz, B. 15.
Schultz, G. 26, 345, 593.
Schultze 227.
Schultze, J. H. 913, 919.
Schulze, E. 872.
Schulze, E. u. Boßhard 872.
Schulze, E. u. Likiernik 872.
Schunck u. Marchlewski 100.
Schunck u. Römer 59.
Schütz u. Markwald 855.
Schützenberger u. Schiffert 197.
Schützenberger u. Lalande 219.
Schwab 477.
Schwalbe, Schulz u. Ischeim 432.
Schwarz u. Stock 973.
Schwerin, Graf 893, 895, 896, 899.
Seekamp 920, 991, 992, 993.
Seelig 431, 433, 529.
Seeliger 916.
Seeliger u. Miedel 916.
Seer 90, 223, 233.
Seifert, M. 927.
Seifferth 252, 304, 500.
Semmler 31, 42, 117, 121, 194, 198, 204, 247, 256, 303, 462, 692, 751, 760, 796.
Semmler u. Ascher 745.
Semmler u. Bartelt 110, 128, 129, 206.
Semmler u. Jacubowicz 139.
Semmler u. Zaar 206, 300.
Senderens 21, 445, 455, 458, 745, 747.
Senderens u. Aboulenc 393, 401, 455.
Senderens u. Mailhe 393.
Senderens u. Murat 393.
Senebier 914, 919, 963.
Senff 36, 191, 216, 516, 534.
Senier u. Clarke 1035.
Senier u. Shepheard 232, 367, 1035.
Senier, Shepheard u. Clarke 1035.
Senter 846.
Sernagiotto 985, 988, 1032.
Sernow 527.
Seuberlich 718.
Seubert u. Pollard 570.
Shaw 401.
Shearer 901.
Sherman u. Schlesinger 835, 837.
Shibata 663.
Shukoff 42, 63.
Siedentopf 1042.
Siegmund u. Suida 401.
Siemens-Schuckertwerke 930.
Simon, L. 482, 1023.
Simonis 31.
Skita 201, 208, 231, 250, 262, 264, 265, 271, 272, 278, 281, 291, 393, 397, 405, 406, 412, 413, 414, 415, 416.
Skita u. Behrend 275, 416.
Skita u. Brunner 414.
Skita u. Franck 283, 413.
Skita u. Meyer 201, 208, 271, 274, 279, 282, 283, 410, 414.
Skita u. Paal 265, 271.
Skita u. Ritter 264, 277, 399, 403, 413, 427.
Skita u. Rolfes 276, 416.
Skraup 81, 84, 85, 441, 474, 497, 722, 723, 738, 741, 794, 963.
Skraup u. Cobmal 133, 156.
Skraup u. König 525.
Skraup u. Schlosser 13.
Slator 431, 433, 916, 998, 999.
Sloan Mills 152.
Smirnoff 191, 779.
Smith 80, 467, 602, 603, 606, 701.
Smith u. Aten 964, 965.
Smith u. Lewcock 593.
Smith u. Orton 441, 442.
Smoluchowski 897, 903.
Soc. chim. des Usines du Rhône 7.
Soden, v. u. Rojahn 200.
Soden, v. u. Treff 764.
Soden, v. u. Zeitschel 764.
Söderbaum 468.
Sokoleff u. Latschinoff 789.
Sommelet 776.
Sommer 56.
Sonn 451.
Sonn u. Müller, E. 245.
Sonn u. Schellenberg 228, 411.
Soxleth 837.
Späth 61.
Spencer 754, 962.
Speranski 260.
Speter 914.
Spohr 465, 521.
Spoehr 121.
Sprinkmeyer 617.
Spurge 128.
Sqibb 458.
Ssemenoff 754.
Staechelin 992.
Städel 13, 226, 357, 611.
Stadnikoff 788.
Staeble 616.
Staedeler 20.
Stähler 907, 910, 911.
Stark 271, 681, 946, 958.
Stark u. Brögemann 681.
Staudinger 160, 231, 244, 634, 643, 651, 652, 806, 807.
Staudinger u. Bereza 807.
Staudinger u. Gaule 444.
Staudinger, Gaule u. Siegwart 352.
Staudinger, Hammet und Siegwart 352.
Staudinger u. Hirzel 443.
Staudinger, Klever u. Kober 807.
Staudinger u. Kupfer 160, 206, 231.
Staudinger u. Miescher 289.
Staudinger u. Reber 761, 790.
Staudinger, Schlenker und Goldstein 651.
Stavenhagen u. Finkenbeiner 871.
Stefan Goldschmidt 67.
Stein, Bergé u. de Roubaix 519.
Steiner 587, 683, 685, 686.
Steinkopf 150, 450, 568.
Steinkopf u. Bessaritsch 39.
Steinkopf u. Schubert, J. 568.
Steinkopf u. Scheven 369
Stenhouse 154.
Stephen 451.
Stephen u. Weizman 296.
Stern 158, 467, 475.
Stierlin 467.
Stillich 442, 497.
Stintzing 934, 1042.
Stobbe 192, 577, 579, 805, 914, 919, 995, 1008, 1011, 1022, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1034, 1035, 1036, 1037.
Stobbe u. Barbaschinow 1041.

Stobbe u. Dünnhaupt 1023.
Stobbe u. Lippold 1025, 1026.
Stobbe u. Mallison 1036, 1039.
Stobbe u. Niedenzu 474.
Stobbe u. Posnjak 1024.
Stobbe u. Rems 1023.
Stobbe u. Reuß 1023, 1024.
Stobbe u. Rücker 1023, 1026, 1041.
Stobbe u. Schmitt 977, 978, 981.
Stobbe u. Steinberger 1011, 1012, 1028, 1029.
Stobbe u. Wilson 1009.
Stoeber, E. 573.
Stöcker u. Krafft 162, 361.
Stockhausen u. Gattermann 570, 571.
Stohmann 493.
Stoehr 79.
Stoklasa u. Zdobnicky 959, 960.
Stollé 86, 160.
Stollé u. Benrath 160.
Stolz 214, 558, 680, 707, 819.
Storch 163.
Stoermer 238, 239, 258, 308, 312, 329, 436, 553, 607, 609, 610, 611, 631, 995, 1007, 1008, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1024, 1027, 1029.
Stoermer u. Bachér 1028.
Stoermer u. Behn 27, 677.
Stoermer u. Brachmann 91.
Stoermer u. Calov 11.
Stoermer u. Dragendorff 329.
Stoermer u. Dzimoki 214.
Stoermer u. Emmel 1028.
Stoermer u. Fincke 137.
Stoermer u. Foerster 232, 1028, 1029, 1034.
Stoermer u. Franke 318.
Stoermer u. Friderici 41, 755, 1012.
Stoermer u. Gaus 132, 157.
Stoermer, Grimm u. Laage 1013.
Stoermer u. Halberkann 153.
Stoermer u. Heymann 320, 359, 1013.
Stoermer u. Kahlert 317.
Stoermer u. Kippe 239, 259, 309, 1008.
Stoermer u. König 115, 751.
Stoermer u. Laage 474, 1029, 1030.
Stoermer u. Ladewig 1002, 1014.
Stoermer u. Lange 1028.
Stoermer u. Lepel, Frhr. v. 288, 327.
Stoermer u. Martinsen 238, 239.
Stoermer u. Möller 264.
Stoermer u. Neckel 29, 220.
Stoermer u. Prall 33, 202.
Stoermer u. Prigge 357.
Stoermer u. Robert 788, 792, 1002, 1003, 1010.
Stoermer u. Schäffer 292.
Stoermer u. Scholtz 1028.
Stoermer u. Simon 763, 1007, 1008.
Stoermer u. Stockmann 772, 796, 1001, 1010, 1012, 1013.
Stoermer u. Wehln 120, 264.
Strakosch 636.
Straumer-Barkhausen 733.
Straus, F. 93, 254, 303, 746, 765, 793, 810, 1008.
Straus, F. u. Lemmel 747, 751.
Strauß, K. 406.
Strecker 20, 421, 468.
Strecker u. Thienemann 147.
Strecker u. Valet 775.
Stroem 1026.
Struß 768.
Strutt 936, 975.
Struve 160.
Stübel 1040.
Stutzer 829.
Sudborough u. Thomas 520.
Suida 976, 977, 979, 982, 986, 987, 1017, 1019.
Sundberg 828.
Sundwick 534.
Suto 23.
Sven Bodforß 1021.
Svensson 919.
Swarts 409, 411.
Symans u. Zincke 638.
Szarvasy 100.
Szilard 937, 938.

Taboury 162, 366.
Tafel 53, 79, 82, 159, 232, 233, 234, 235, 249, 289, 290, 761, 880, 881, 886.
Tafel u. Ach 235.
Tafel u. Baillie 82, 235.
Tafel u. Breblitz 235.
Tafel u. Eckstein 235.
Tafel u. Frankland 235.
Tafel u. Friedrichs 241, 249.
Tafel u. Jürgens 251, 886.
Tafel u. Kann 83.
Tafel u. Pfeffermann 290.
Tafel u. Schepß 203, 206.
Tafel u. Stern 234.
Tafel u. Thompson 235.
Tafel u. Weinschenk 82, 235.
Takeuchi 834.
Tanatar 106, 471.
Täuber 343, 588.
Tausz u. Putnoky, v. 77, 395, 407, 408, 427.
Tawildarow 435.
Techow 211.
Ter Meer, E. 683, 685, 687, 1034, 1036.
Tern 909.
Terres 357.
Testoni u. Mascarelli 819.
Tetralin, G. m. b. H. 275.
Thiele, H. 959, 961, 975, 976, 977, 989.
Thiele, J. 104, 155, 159, 160, 211, 217, 256, 259, 301, 302, 340, 349, 352, 441, 442, 472, 576, 581, 681, 743, 757, 765, 928.
Thiele, J. u. Dimroth 316.
Thiele, J. u. Eichwede 9, 510.
Thiele, J. u. Escales 313, 316, 580, 680.
Thiele, J. u. Häckel 797.
Thiele, J. u. Heidenreich 104.
Thiele, J. u. Henle 472, 759.
Thiele, J. u. Heuser 160.
Thiele, J. u. Ichl 268, 765.
Thiele, J. u. Lachman 340.
Thiele, J. u. Mayr 472.
Thiele, J. u. Meisenheimer 800.
Thiele, J. u. Merk 259.
Thiele, J. u. Weitz 203.
Thiele, J. u. Wheeler 475.
Thiele, J. u. Winter 8, 442, 517.
Thomas 169, 575.
Thomé 862.
Thompson 350.
Thoms 199, 760.
Thoms u. Mannich 291, 747.
Thoms u. Siebeling 198.
Thomsen 957.
Thörner 610.
Thörner u. Zincke 609, 610.
Thubandt 392.
Tjadden-Moddermann 913.
Tian 914, 915, 929, 932.
Tjebbes u. Uphof 912.

Tiede, E. 1040.
Tiede, Wulff u. Ragoß 1040.
Tiedtke 76.
Tiemann 94, 203, 471, 580, 609, 692, 696, 759, 776, 777, 794, 795.
Tiemann u. Köhler 636.
Tiemann u. Krüger 696.
Tiemann u. Lewy 33.
Tiemann u. Parrisius 636.
Tiemann u. Reimer 33, 636.
Tiemann u. Schmidt 139, 200, 758.
Tiemann u. Schmitt 120.
Tiemann u. Schotten 636.
Tiemann u. Semmler 32, 110, 138, 140, 777.
Tiffeneau 778, 779.
Tijmstra 911.
Tilden u. Shenstone 785.
Tilghman 515.
Tingle u. Bates 792.
Tingle u. Gorsline 391.
Tissier 469, 500.
Tissier u. Grignard 620.
Titoff 388.
Titschenko 999.
Tobias 358.
Töhl 94.
Tollens 21, 29, 31, 120, 420, 675, 676, 687.
Tollens u. Fittig 617.
Tollens u. Rinne 20.
Tollens u. Wigand 676, 677.
Tommasi, T. u. Tommasi, D. 984.
Tönnies 785.
Traube 253, 899.
Traube, W. 123, 165, 241.
Traube, W. u. Schönewald 23, 421.
Traube, W. u. Schwarz 794.
Trautz 914, 916, 918, 924.
Trautz u. Volkmann 521.
Trey 512.
Trillat 421, 844.
Trommsdorf u. Wittstein 990.
Trümpler 973.
Tschacher 558, 680, 707, 708.
Tschelinzeff 390.
Tscherbakow u. Saytzew 771.
Tscherniac 134.
Tschitschibabin 132, 191, 194, 215, 463.
Tschugaeff 750.
Tschugaeff u. Glebko 465.
Tschugajew u. Fomin 257.
Tubandt 475.
Türkheimer 614.
Turner 324.
Tutin 441.
Tutin, Caton u. Hann 212.
Twiß 163.
Twitchell 490, 519, 520.
Tyndall 963, 978.

Ubbelohde u. Eisenstein 143.
Ubbelohde-Goldschmidt 512, 515, 518, 519, 529, 531.
Ubbellohde u. Svanoš 396, 400
Uhlenhut 789.
Ullmann & Co. 400, 452.
Ullmann, F. 217, 388, 432, 441, 452, 458, 508, 567, 608, 615, 616, 617, 809, 909.
Ullmann, F. u. Bielecki, J. 567, 615.
Ullmann, F. u. Dieterle 27, 344, 347.
Ullmann, F. u. Fodor 229.
Ullmann, F. u. Gnädiger 225.
Ullmann, F. u. Klingenberg 8.
Ullmann, F. u. Lehner 452.
Ullmann, F. u. Mauthner 101.
Ullmann, F. u. Pasdermadjian 361.
Ullmann, F. u. Schalk 357.
Ullmann, F. u. Sponagel 452, 453.
Ullmann, F. u. Uzbachian 16, 134, 142, 176.
Ullmann, F. u. Wagner 453.
Ullmann, F. u. Zlokasoff 453.
Ultée 468.
Ursprung u. Blum 925, 926, 927, 936.

Valenta 986, 995, 1042.
Vallée 465.
Valori 104.
Vanino 566.
Vanzetti 734.
Varda, de 1026.
Varnholt 432.
Varrentrapp 798.
Vaubel 303, 745.
Vavon 201, 204, 208, 221, 254, 257, 265, 281, 403, 406, 407, 410.
Vavon u. Detrie 277.
Velden, v. d. 26, 245.
Veley u. Manley 961.
Vereenigde Fabrieken in Oss. Holland 270.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. 210.
Verley 128, 464, 620, 807.
Verley u. Bölsing 499.
Vidal 314.
Vignon 425.
Villiers 300.
Virtanen 494, 496.
Vitruvius 913.
Volhard 34, 117, 398, 566, 766.
Volhard u. Erdmann 238.
Volmar 999.
Volmar u. Dufraisse 930.
Volmer 957.
Vorländer 14, 133, 263, 309, 472, 697, 761, 770, 803, 804.
Vorländer u. Apelt 196.
Vorländer, Gröbel u. Staudinger 804.
Vorländer u. Janecke 14.
Vorländer u. Knötzsch 804.
Vorländer u. Köthner 804.
Vorländer u. Koattnitz 583.
Vorländer u. Meyer 358.
Vorländer u. Mittag 162.
Vorländer u. Mumme 443.
Vorländer u. Pfeiffer, v. 91.
Vorländer u. Schilling, v. 14.
Vorländer u. Siebert 761.
Vorländer u. Strauß 698.
Vorländer u. Strunck 803.
Vorländer, Weißheimer u. Sponnagel 804.
Voswinckel 230, 271.
Votoček u. Krauz 46, 191, 231.
Vries de 994.

Wacker 60, 149, 336.
Wagner 109, 110, 111, 114, 119, 121, 458, 747.
Wagner u. Ertschikowsky 773.
Wagner u. Saytzew 769.
Walbaum 487, 489.
Walden 509, 870.
Walder, H. 94, 608.
Walker u. Crickton 521.
Wallach 12, 43, 53, 76, 121, 139, 140, 213, 234, 255, 265, 272, 293, 294, 317, 332, 392, 409, 412, 444, 454, 462, 464, 470, 702, 745, 749, 751, 755, 756, 758, 759, 761, 763, 764.

770, 771, 772, 774, 784, 785, 786, 787, 790, 795, 798, 808.
Wallach u. Müller 785.
Wallach u. Otto 510, 785.
Wallach u. Perkin jun. 141.
Wallach u. Schrader 262.
Wallach u. Schulze 509.
Wallach u. Sieverts 785, 787.
Wallach u. Walker 773.
Wallach u. Wüsten 707.
Walter 324.
Walter, W. 703.
Walther, H. 924.
Walther, R. v. 157, 325, 348, 355, 1036.
Walther, R. v. u. Clemen 713.
Walther, R. v. u. Wetzlich 705.
Warburg, E. 914, 918, 919, 961, 975, 1035, 1038.
Warburg u. Regener 975, 1038.
Wardar 521.
Warunis u. Lekos 120, 129.
Wedekind 286.
Wedekind u. Miller 807.
Wedekind u. Oechslen 283.
Weermann 116, 125.
Weevers 912.
Wegscheider 23, 478, 479, 512.
Wegscheider u. Frankl 493.
Wegscheider u. Späth 442.
Wegscheider u. Suida 9.
Wehmer 870.
Weidel 17, 283, 311.
Weidel u. Herzig 17.
Weil, H. 241, 324.
Weil, Dürrschnabel u. Landauer 225.
Weiler 7, 93, 678.
Weiler-ter Meer 319, 323, 344, 346, 348, 355.
Weinig 753.
Weinland 830.
Weigert, F. 914, 915, 918, 919, 922, 924, 927, 936, 958, 973, 975, 998, 1015, 1035, 1039.
Weigert u. Böhm 958.
Weigert u. Kummerer 1017.
Weigert u. Saveanu 916.
Weigert u. Schöller 973.
Weir 493.
Weiser u. Garrison 975.
Weiß 501.
Weißgerber u. Kruber 15, 134, 166.
Weith 629.
Weizmann u. Garrard 21, 200.
Weller 171.
Welt 618, 745, 749.
Wender 788.
Wendt, G. 556, 570, 642.
Wenzing 713.
Werner, A. 474, 762, 861, 863, 865, 866.
Werner, A. u. Conrad 855.
Werner, A. u. Grob 210.
Werner, A. u. Seybold 495.
Werner, A. u. Stiasniy 161.
Werner, A. u. Tschernoff 866.
Werner, E. A. 165, 227.
Weyl 326.
Wheeler u. Johns 755.
Widman 159, 205.
Widman u. Bladin 12.
Widnmann 13.
Wiedemann 892, 898.
Wieland 30, 50, 65, 72, 77, 105, 106, 158, 159, 196, 275, 300, 346, 393, 405, 407, 427, 430, 483, 775, 784, 785, 786, 787, 820.
Wieland u. Bloch 39.
Wieland u. Blümig 786, 787, 820.
Wieland u. Fressel 105.
Wieland u. Gamberjan 105.
Wieland u. Haas 106.
Wieland u. Heß 150, 153, 160, 333.
Wieland u. Lecher 105.
Wieland u. Offenbäcker 150.
Wieland u. Rahn 774, 786.
Wieland u. Roth 150.
Wieland u. Sakellarios 748, 774, 792.
Wieland u. Schamberg 106.
Wieland u. Semper 151, 341.
Wieland u. Stenzl 786.
Wieland u. Wishart 409.
Wienhaus 286, 408, 415, 417.
Wienhaus u. Sorge 286, 417.
Wiggers 461.
Wijs 766.
Wilde, v. 252, 255.
Wilder, D. Bankroft 919.
Wildermann 431.
Wilkendorf 284.
Will u. Bredig 475.
Will u. Lenze 509.
Will u. Peters 32.
Willgerodt 175, 342, 431, 434.
Willgerodt u. Rampacher 175.
Willson u. Meyer, K. H. 905.
Wilsmore 807.
Wilson u. Gwynne 515.
Willstätter 19, 26, 44, 116, 122, 233, 307, 393, 401, 403, 404, 407, 473, 515, 545, 752, 755, 760, 921, 924.
Willstätter u. Benz 73.
Willstätter u. Bommer 127, 285, 406, 407, 410.
Willstätter u. Bruce 397, 435.
Willstätter u. Clarke 89.
Willstätter u. Cramer 222.
Willstätter u. Dorogi 64, 69.
Willstätter u. Ettlinger 515.
Willstätter u. Goldmann 227, 611.
Willstätter u. Hatt 274, 275, 278, 279, 284, 404, 406, 409, 410, 758.
Willstätter u. Hauenstein 359.
Willstätter u. Heubner 752.
Willstätter u. Hocheder 761.
Willstätter u. Hottenroth 40.
Willstätter u. Jaquet 281, 285, 407.
Willstätter u. Iglauer 19, 215, 307.
Willstätter u. Kalb 71, 72, 97, 104, 221.
Willstätter u. Kametaka 471.
Willstätter u. King 260.
Willstätter u. Kubli 64, 149, 298, 335.
Willstätter u. Majima 65, 100.
Willstätter u. Mayer 68, 260, 270.
Willstätter, Mayer u. Himi 748.
Willstätter u. Moore 69.
Willstätter u. Müller 66, 116.
Willstätter u. Parnas 72, 229.
Willstätter u. Pfannenstiel 65, 68, 457.
Willstätter u. Piccard 68, 225.
Willstätter u. Schudel 33.
Willstätter u. Sonnenfeld 108, 110, 138, 271, 404, 421, 781.

Willstätter u. Stoll 492, 532, 540, 545, 844, 914, 1022.
Willstätter u. Waldschmidt-Leitz 233, 260, 275, 280, 281, 406, 408, 421.
Willstätter u. Wasa 265, 286.
Willstätter u. Waser 257, 404, 752.
Wilm u. Wischin 998.
Wimmer 275.
Windaus 52, 53, 127, 410, 472.
Windaus u. Adamla 42.
Windaus u. Staden, v. 246.
Windisch, W. 836.
Winkelmann 946.
Winkler 766.
Winther, A. 685.
Winther, C. 475, 870, 915, 916, 930, 933, 934, 964, 1040.
Winther, H. 603, 604, 696, 708, 709, 710, 717, 724.
Wirth 315.
Wirth u. Lintner 836.
Wisbar 989, 993.
Wischnegradsky 283, 670, 771.
Wislicenus, H. 207, 209, 216, 241, 248, 260, 295, 308, 329, 334, 348.
Wislicenus, H. u. Kaufmann, L. 216, 325.
Wislicenus, J. 207, 218, 228, 232, 246, 296, 308, 473, 566, 588, 589, 611, 613, 655, 656, 657, 662, 665, 728, 764, 819, 1009, 1010.
Wislicenus, W. 40, 216, 278, 728.
Wislicenus, W. u. Bilhuber 204.
Wislicenus, W., Böklen u. Reuthe 204.
Wislicenus, W. u. Elvert 319.
Wislicenus, W. u. Endres 333.
Wislicenus, W. u. Fischer, M. 40.
Wislicenus, W. u. Göz 40.
Wislicenus, W. u. Koerber 657.
Wislicenus, W. u. Ruß 90.
Wislicenus, W. u. Schwanhäußer 729.
Witt, F. H. 106, 318.
Witt, O. N. 71, 97, 102, 225, 324, 345, 353, 419, 440, 510.
Witt, O. N. u. Brunner 316.
Witt, O. N. u. Helmolt, v. 353.
Witt, O. N. u. Hermányi 357.
Witt, O. N. u. Köchlin 70.
Witt, O. N. u. Kopetschni 103, 148, 161, 314, 348, 425.
Witt, O. N. u. Toeche-Mittler 64.
Wittorf 819.
Wittwer 972.
Witz 424.
Wohl 57, 112, 318, 319, 334, 347, 419, 422, 453, 463, 465, 756.
Wohl u. Berthold 204, 442.
Wohl u. Bräunig 111.
Wohl u. Lange 207.
Wohl u. Maag 250, 442, 805.
Wohl u. Marckwald 164.
Wohl u. Mylo 112, 160, 254, 271, 358, 415.
Wohl u. Österlin 288.
Wohl u. Schiff 105.
Wohl u. Schweitzer 176, 735, 780.
Wöhler 23, 29.
Wöhler u. Krupko 973.
Wöhler u. Liebig 666, 976.
Wohlgemuth 826.
Woker 388, 464.
Wolff 19, 80, 192, 216.
Wolff, A. u. Wolffenstein 88.
Wolff, L. 206, 231, 352.
Wolff, O. 925, 1040.
Wolffenstein 147, 491.
Wolffenstein u. Böters 57, 425.
Wolffenstein u. Fischer 88.
Wolffenstein u. Kattwinkel 88.
Wolffenstein u. Hartwig 447.
Wolffenstein u. Maas 147.
Wolffenstein u. Mamlock 147, 500.
Wolffenstein u. Moritz 9, 88.
Wolffenstein u. Wernich 147.
Wolfheim 251, 546.
Wollaston 914.
Wollring 1012.
Wood 934.
Woog 422.
Wourtzel 976.
Wroblewsky 13, 356, 359, 835, 838.
Wuest 259.
Wulfing 318, 319, 347.
Wurster 154, 157.
Würtz 27, 617, 618, 630.
Würtz-Freund 618, 739.
Wurtz-Fittig 391, 617, 618, 619, 655, 739.
Wuyts 163, 746.
Wuyts u. Bailleux 490.

Zagumenni 210, 212, 610.
Zeidler 678.
Zaleski 924.
Zanetti 274.
Zanetti u. Kandell 595.
Zelinsky 71, 77, 231, 295, 296, 310, 395, 397, 407, 427, 436, 471, 667, 772, 849.
Zelinsky u. Glinka 280, 408, 427.
Zelinsky u. Gorsky 138.
Zelinsky u. Naumow 192, 436.
Zelinsky u. Schlesinger 302.
Zelinsky u. Uklonskaja 78, 428.
Zelinsky u. Zelikow 53, 454, 462, 749, 761.
Zerewitinoff u. Ostromisslensky 229, 339, 346.
Ziegler 606.
Ziersch 324.
Zimmer & Co. 270, 286.
Zincke 12, 36, 66, 157, 162, 191, 217, 221, 449, 467, 568, 615, 638, 639, 739, 740.
Zincke u. Breuer 226.
Zincke u. Brune 361.
Zincke u. Fries 66, 73, 816.
Zincke u. Frohneberg 164, 167, 364.
Zincke u. Hagen 467.
Zincke u. Hunäus 49.
Zincke u. Kempf 361.
Zincke u. Krüger 166, 364.
Zincke u. Münch 73.
Zincke u. Ossenbeck 198.
Zincke u. Schütz 163.
Zincke u. Thörner 231.
Zincke u. Tropp 219.
Zincke u. Walther 67.
Zincke u. Zahn 47.
Zinin 48, 192, 217, 313, 342, 349.
Zoller 197.
Zopf 870.

Gesammelte Abhandlungen. Band I. Abteilung I: Untersuchungen über komplexe organische Säuren. Abteilung II: Untersuchungen über sterische Hinderung. Von Professor Dr. **F. Kehrmann.** Mit 2 Abbildungen. Gz. 3.50*. — **Band II.** Abteilung I: Untersuchungen über Hydrochinone und Chinone. Abteilung II: Untersuchungen über Azine und Azoniumverbindungen. Erscheint im Januar 1923.

Die Carbazolgruppe. Von Dr. **Georg Cohn.** Gz. 7.—*, geb. 9.—*.

Die vorliegende ausgezeichnete Monographie der Carbazolgruppe verdient Beachtung auch in den Kreisen der angewandten Chemie, weil das Carbazol, bzw. dessen Abkömmlinge das Ausgangsmaterial für Farbstoffe von außerordentlicher Echtheit (Hydronfarben) geworden sind. Der technische Chemiker findet daher alles, was er bei weiteren Forschungen auf diesem für die Praxis noch lange nicht völlig erschlossenen Gebiete nötig hat. **Schweizerische Chemiker-Zeitung.**

Die störenden Einflüsse auf das Eintreten und die Eindeutigkeit analytischer Reaktionen. Von Dr. **W. Stadlin.** Steif brosch. Gz. 1.—*.

... Dr. Stadlins Zusammenstellung ist daher als treuer Mentor zu begrüßen und besonders allen Chemikern öffentlicher Untersuchungsanstalten auf das dringendste zu empfehlen, um diese vor „Chemischen Klippen" zu bewahren, deren Folge doch hin und wieder analytische Befunde sein könnten, die trotz allen Fleißes und sonstiger Kenntnis und Gewissenhaftigkeit, unrichtig wären. **Zeitschrift für angewandte Chemie.**

Physikalisches Praktikum des Nichtphysikers. Theorie und Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. Von Dr. **F. Grünbaum** und Ingenieur Dr. **R. Lindt.** Mit 133 Abbildungen. 3., erweiterte und verbesserte Auflage, besorgt von Baurat Dr. **R. Lindt** und Priv.-Doz. Dr. **W. Möbius.** Gz. 2.50*, geb. 4.—*.

Methodik der Stoffwechselanalyse. Ein Handbuch z. Laboratoriumsgebrauch. Von **W. Glikin †.** Mit 44 Abbild. Gz. 2.—*, geb. 3.50*.

Alles in allem ist es ein Buch, das sowohl dem Lehrenden wie dem Lernenden in jedem Stoffwechsellaboratorium empfohlen werden kann. **Berichte d. deutschen pharmaz. Gesellschaft.**

Grundriß der Physiologie. Teil I: **Biochemie.** Von Professor Dr. **C. Oppenheimer.** 4. Auflage. 7 Abbildungen. Gz. 4.—*, geb. 6.50*. — Teil II: **Biophysik.** Von Professor Dr. **O. Weiß.** 180 Abbildgn. und 1 farbige Tafel. Gz. 4.—*, geb. 6.50*.

Es gibt kaum ein Lehrbuch der Biochemie, das in so hervorragendem Maße wie der Grundriß von Oppenheimer eine wahrhaft genußreiche Darstellung des gesamten Gebietes bringt ... Mit der Biochemie sich zu befassen, scheint angesichts der Entwicklung, die diese Wissenschaft nimmt, eine unabweisbare Notwendigkeit für viele Chemiker. Dabei kann ihnen kein besserer Führer empfohlen werden als der Oppenheimersche Grundriß. **Chemiker-Zeitung.**

Der Mensch als Kraftmaschine. Von Professor Dr. **Carl Oppenheimer.** Gz. 1.70*.

... Das Buch ist äußerst interessant geschrieben und behandelt wichtige Probleme der Biologie, Chemie, Physik und Technik in zusammenpassender moderner Form. **Allgemeiner Anzeiger der Chemischen Industrie.**

* Der Verkaufspreis ergibt sich durch Multiplikation der obigen Grundzahlen mit der jeweils geltenden Schlüsselzahl; dieser Umrechnungsschlüssel ist in jeder Buchhandlung oder beim Verlag zu erfragen.

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig.

QD
258
M44
1922
Bd.2

Methoden der organischen Chemie.
2. völlig umbearb. und
erweiterte Aufl.

Physical &
Applied Sci.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY